

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公表特許公報(A)

(11) 特許出願公表番号

特表2004-504331

(P2004-504331A)

(43) 公表日 平成16年2月12日(2004.2.12)

(51) Int. Cl.⁷

AO1N 47/36

AO1N 25/30

F I

AO1N 47/36

I O I E

AO1N 25/30

テーマコード (参考)

4H011

審査請求 未請求 予備審査請求 有 (全 62 頁)

(21) 出願番号 特願2002-513270 (P2002-513270)
 (86) (22) 出願日 平成13年7月13日 (2001.7.13)
 (85) 翻訳文提出日 平成15年1月24日 (2003.1.24)
 (86) 国際出願番号 PCT/EP2001/008125
 (87) 国際公開番号 W02002/007515
 (87) 国際公開日 平成14年1月31日 (2002.1.31)
 (31) 優先権主張番号 100 36 003.3
 (32) 優先日 平成12年7月25日 (2000.7.25)
 (33) 優先権主張国 ドイツ (DE)

(71) 出願人 500137954
 バイエル クロップサイエンス ゲーエム
 ベーハー
 ドイツ連邦共和国デー65929フラン
 クフルト. プリュニングシュトラッセ50
 (74) 代理人 100091731
 弁理士 高木 千嘉
 (74) 代理人 100080355
 弁理士 西村 公佑
 (74) 代理人 100110593
 弁理士 杉本 博司
 (72) 発明者 ウードー・ビッケルス
 ドイツ連邦共和国49835ヴィートマル
 シェン. ズュートシュトラッセ2

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 除草剤

(57) 【要約】

本発明は、以下を含有する除草剤に関する： a) 草 - 防除スルホンアミドの群からの 1 またはそれ以上の除草活性物質； b) 1 またはそれ以上のシリコーン界面活性剤、および、 c) 1 またはそれ以上の保湿剤。本願の除草剤は、種々の雑草を防除するのに非常に適している。

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

- a) 草 - 防除スルホンアミドの群からの 1 またはそれ以上の除草活性物質、
 b) 1 またはそれ以上のシリコン界面活性剤、および、
 c) 1 またはそれ以上の保湿剤、
 からなる除草組成物。

【請求項 2】

成分 a) として草 - 防除スルホニル尿素を含有する請求項 1 に記載の除草組成物。

【請求項 3】

さらに、農薬活性物質、農作物保護の技術において従来用いられている添加剤、および製剤補助剤からなる群からの 1 またはそれ以上のさらなる成分を含有する請求項 1 または 2 に記載の除草組成物。 10

【請求項 4】

請求項 1 ~ 3 のいずれか 1 項に記載の除草組成物が、発生前、発生後または発生前後に、植物、植物の一部、植物の種子または植物が成長する地域、例えば栽培下に施用される、有害な植物の防除方法。

【請求項 5】

農作物中において有害な植物を選択的に防除する請求項 4 に記載の方法。

【請求項 6】

有害な植物を防除するための請求項 1 ~ 3 のいずれか 1 項に記載の除草組成物の使用。 20

【請求項 7】

成分 a)、b) および c) が混合される請求項 1 ~ 3 のいずれか 1 項に記載の除草組成物の調製方法。

【請求項 8】

成分 a)、b) および c) がタンクミックス法により混合される請求項 7 に記載の方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

本発明は、農作物保護製品の技術分野であって、特に活性物質 / シリコン界面活性剤 / 保湿剤の組み合わせに関する。

【0002】

望ましくない有害な植物を防除するために、多数の除草剤がユーザーに利用可能であり、そしてこれは、除草剤の生物学的特性の機能として制御されるべき有害な植物種および農作物種において用いられ得る。これに関連して、除草剤の活性物質は、これらの施用ができる限り最適であり、高い活性を有するように製剤化される。種々の製剤補助剤、例えば保湿剤、分散剤、乳化剤、消泡剤、溶剤または充填剤が、この目的のために用いられる。 30

【0003】

しかし、有害な植物の防除の信頼性およびレベルは、例えば温度、大気湿度、土壌水分、光入射、降水量または土壌タイプのような環境因子の作用により変化し、活性が不十分な場合には引き続き処理をもたらす、また過度に高い量で施用した場合には有用な植物への被害をもたらす得る。 40

【0004】

より高い信頼性のある活性はまた、生態学的な利点を有する。不十分な活性を避けるために、ユーザはしばしば施用する活性物質の量を増やす。しかし、この手段の不都合な点は、この活性物質が土壌動物相に影響を及ぼすか、土壌から浸出するか、または地上水に入る可能性を増加させる点である。

【0005】

様々な農薬における保湿剤の作用は、Adjuvants for Agrochemicals, CRC Press, Inc. (1992), 261 - 271 頁に記載されている。WO 89/02570 は、シリコン界面活性剤は保湿剤と一緒にあって、除草剤の活性を増大し得ることを開示する。 50

【0006】

作用レベルの改善および作用の信頼性の改善を伴った除草組成物を提供することが本発明の目的である。この目的は、シリコーン界面活性剤および保湿剤と組み合わせた特定のスルホンアミドからなる除草組成物により達成される。

【0007】

従って本発明は、

草 - 防除スルホンアミド (grass-controlling sulfonamide) の群からの1またはそれ以上の除草活性物質

1またはそれ以上のシリコーン界面活性剤、および、

1またはそれ以上の保湿剤

からなる除草組成物に関する。

10

【0008】

成分 a) として本発明により除草組成物中に存在する草 - 防除スルホンアミドは、持続性の様式で有害な単子葉の植物の成長を抑制するスルホンアミドであると理解される。特にこれらは、例えば該当の製品パンフレットにおいて、または Pesticide Manual, 第12版(2000), British Crop Protection Councilにおいて、有害な単子葉の植物に対する使用のために製造業者によって推薦されるスルホンアミドを含む。

【0009】

草 - 防除スルホンアミドの群からの特に適切な活性物質の例は、フルカルバゾン (MKH 6561)、プロカルバゾン (procarbazone) (MKH 6562)、スルホスルフロン、リムスルフロン、ニコスルフロン、フルピルスルフロン (flupyrsulfuron)、ヨードスルフロン (iodosulfuron) - メチル、ホラムスルフロン (Agrow No. 338, PJB Publications Ltd. 1999, 26頁) およびメソスルフロン (mesosulfuron) - メチルならびに / またはそれらの塩 (Agrow No. 347, PJB Publications Ltd. 2000, 22頁) のような草 - 防除スルホニル尿素である。

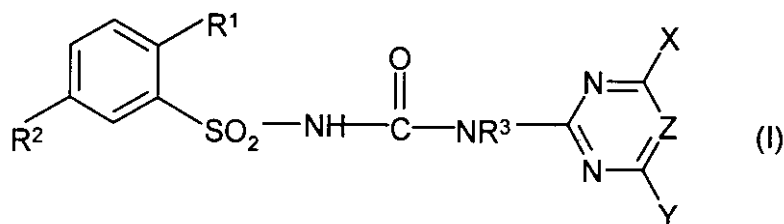
20

【0010】

式 (I)

【化1】

30



(ここで、R¹ はCO-R^a であり、ここでR^a はOH、C₁-C₄-アルコキシまたはNR^bR^c であり、互いに独立であるR^b およびR^c は同一であるかまたは異なってHまたはC₁-C₄-アルキルであり、

40

R² はハロゲンまたは(A)_n-NR^dR^e であり、ここでnは0または1であり、AはCR'R''基であり、互いに独立であるR' およびR'' は同一であるかまたは異なってHまたはC₁-C₄-アルキルであり、R^d はHまたはC₁-C₄-アルキルであり、そしてR^e はアシル基であり、

R³ はHまたはC₁-C₄-アルキルであり、

互いに独立であるXおよびYは、同一であるかまたは異なってC₁-C₆-アルキル、C₁-C₆-アルコキシもしくはC₁-C₆-アルキルチオであるか(ここで上述の3つの基のそれぞれは、未置換であるかまたはハロゲン、C₁-C₄-アルコキシおよびC₁-C₄-アルキルチオからなる群から選択される1またはそれ以上の基により置換される)、またはC₃-C₆-シクロアルキル、C₂-C₆-アルケニル、C₂-C₆-アルキニ

50

ル、 $C_3 - C_6$ - アルケニルオキシもしくは $C_3 - C_6$ - アルキニルオキシ、好ましくは $C_1 - C_4$ - アルキルもしくは $C_1 - C_4$ - アルコキシであり、そして

ZはCHまたはNである)

および/またはその塩のスルホニル尿素が、非常に特に好ましい。

【0011】

式(I)のスルホニル尿素の例および/またはそれらの塩は、メソスルフロニル - メチル、メソスルフロニル - メチル - ナトリウム、ヨードスルフロニル - メチル、ヨードスルフロニル - メチル - ナトリウム、ホラムスルフロニルおよびホラムスルフロニル - ナトリウムである。

【0012】

スルホニル尿素のようなスルホンアミド a) の適切な塩の例は、 $-SO_2 - NH -$ 基の水素が農業上適切なカチオンにより置換されている化合物である。これらの塩の例は、金属塩、特にアルカリ金属塩もしくはアルカリ土類金属塩、特にナトリウム塩およびカリウム塩、またはアンモニウム塩もしくは有機アミンとの塩である。同等に、塩形成は、例えばアミノおよびアルキルアミノのような塩基性の基との酸の付加反応により行うことができる。この目的のために適切な酸は、強無機酸および有機酸(例えばHCl、HBr、 H_2SO_4 または HNO_3) である。

10

【0013】

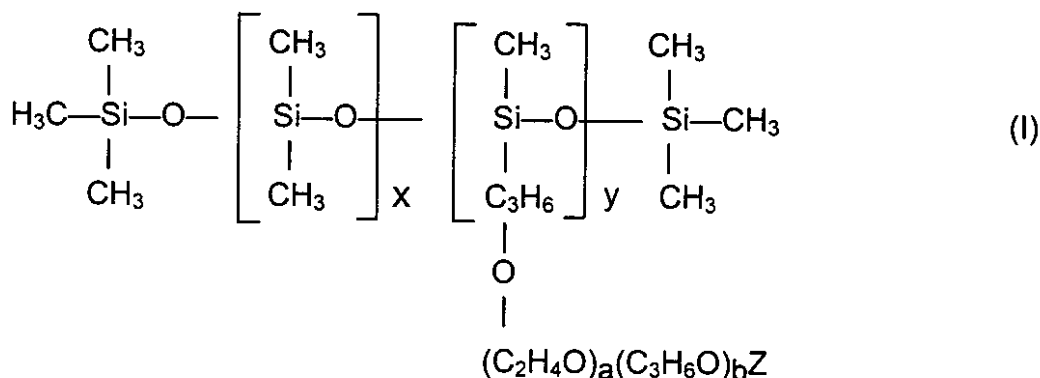
成分 b) として本発明による除草組成物において存在するシリコーン界面活性剤は、少なくとも一つのシリコーン原子、好ましくは2 ~ 2000個のケイ素原子を含む界面活性剤として理解されている。

20

【0014】

本発明による除草組成物に存在するシリコーン界面活性剤 b) は、Union Carbide Corporation (USA) であった Witco/Osi Crop. により、例えば商標 Silwet のもと市販されている、例えばポリアルキレンオキサイドで修飾されたジメチルポリシロキサンコポリマーである。それらは、別個の親水性および疎水性セグメントを有する界面活性物質である。それらは、以下の式(I)

【化2】



30

を有し、ここで a は、3 ~ 24 の整数、b は 0 ~ 15 の整数、x は 0 ~ 3 の整数および y は 1 ~ 5 の整数、そして Z は水素、 $C_1 - C_3$ アルキルまたは 2 ~ 4 の炭素原子を有するアシル基である。

40

【0015】

Silwet シリコーン界面活性剤としてはまた、「Silicones For the Agricultural Industry」SUI-356, 6/84, 5M と題される Union Carbide パンフレットにおいて、およびこれもまた Union Carbide からの「Surface Active Copolymers」SUI-394A, 7/85-5M において記載されている製品が挙げられる。両方のパンフレットは、その全体が参照によって本明細書中に組み入れられる。

【0016】

本発明のために使用することができる更なる適切なシリコーン界面活性剤は、例えば SF

50

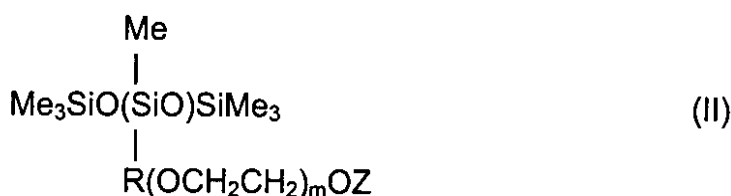
- 1188 (General Electric Company, Silicone Products Division, Rubber & Fluid Products Department, Waterford, NY 12188)、Silwet L-7607、Dow Corning Corporation, Midland, MIからのシリコングリコールQ2-5309、Q2-5152、Q2-5852、およびQ2-5853、これらの混合物ならびに類似した製品である。式(I)のシリコン界面活性剤は、特に米国特許第3,299,112号に記載され、その全体が参照によって本明細書中に組み入れられる。特に好適なシリコン界面活性剤は、式 $\text{Me}_3\text{SiO}[\text{MeO}(\text{C}_2\text{H}_4\text{O})_7\text{C}_3\text{H}_6\text{SiMeO}]\text{SiMe}_3$ (Me = メチル) を有する。

【0017】

10

他の適切なシリコン界面活性剤b)は、例えば式(II)：

【化3】



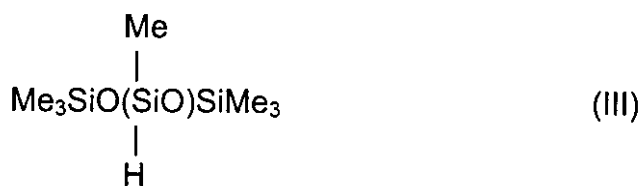
(Meは以下のメチル基を意味し、Rは、2~6個の炭素原子を有する2価のアルキレン基(例えばエチレン、トリメチレン、テトラメチレンまたはヘキサメチレン、好ましくはトリメチレン)、mは3~24の整数であり、そしてZは水素、2~4個の炭素原子を有する C_1 - C_3 -アルキル基またはアシル基、好ましくはアセトキシ基である)のシリコングリコールである。

20

【0018】

上記のシリコングリコールは、当該技術分野において公知であり、例えば末端アシル基を有する対応するグリコールを中心ケイ素原子に水素原子を有するビス-シロキサン構造にカップリングすることにより調製され、ここでこのビス-シロキサン構造は、以下：

【化4】



30

のように表すことができる(ここでMe = メチル)。

【0019】

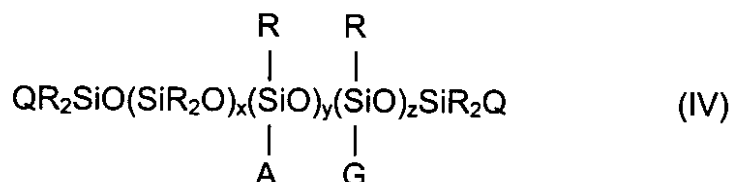
一般に、このカップリング反応は、白金触媒の存在下を実施される。末端アシル基を有する全てのグリコールが、このようなカップリング反応において反応を起こし、混在物としてシリコングリコール最終生成物中に残留するわけではないことは、当該分野で公知である。本発明もまた、このような混在物を含有する除草剤組成物を包含する。

40

【0020】

シリコングリコール/シリコンアルカン三量体は、また、本発明に従って存在するシリコン界面活性剤b)として適切である。これらの化合物は、例えば以下の式(IV)：

【化5】

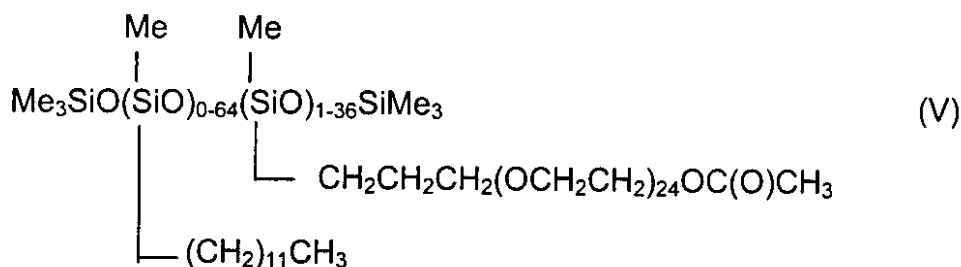


(ここでRは同一であるかまたは各々異なるC₁-C₆-アルキル基、AはC₇-C₃₀-アルキル基、Gは式-R'(OCH₂CH₂)_mOZのグリコールユニットであり、ここでR'は二価のC₁-C₆-アルキレン基、そしてZは水素、C₁-C₃-アルキル基またはC₂-C₄-アシル基、そしてmは8-100の整数であり; Qは、同一であるかまたは各々異なり、そして上述のアルキル基A、上述のグリコールユニットGおよび上述のアルキル基Rについて与えられる意味の中から選択され; xは0-100の整数、yは0-25の整数、zは0-50の整数であり、そして合計x+y+z=1である) 10
によって表され得る。

【0021】

本発明のためのシリコーン界面活性剤として適切である式(IV)の特に好適なシリコーングリコール/シリコーンアルカン三量体は、以下の式(V):

【化6】



20

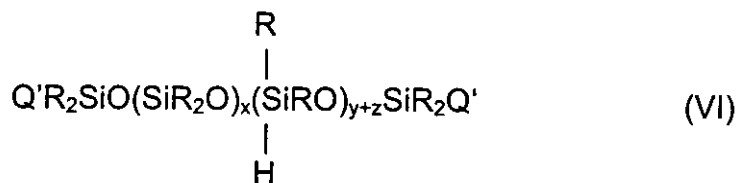
(Meはメチル基である)

を有する。

【0022】

上記のシリコーングリコール/シリコーンアルカン三量体は、技術分野で周知の方法によって調製され得る。例えば、末端アリル基を有する対応するグリコールは -アルケンとカップリングされ、以下の式(VI): 30

【化7】

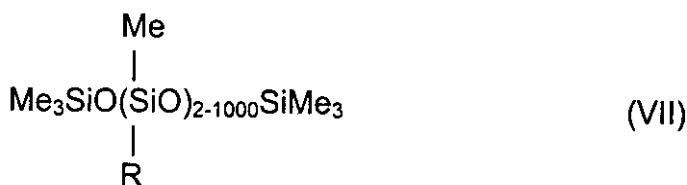


(R、x、yおよびzは上述の式(IV)で与えられる意味を有し、そしてQ'は同一であるかまたは各々異なり、水素であるかまたはRについて与えられる意味を有する)を有するSiH-官能基シロキサンを与え得る。 40

【0023】

上記の、特に好適なシリコーングリコール/シリコーンアルカン三量体を調製するために、0.77モルの -ドデセンおよび式CH₂=CHCH₂(OCH₂CH₂)₂₄OC(O)CH₃の末端アリル基を有する1.90モルのグリコールを、以下の式(VII):

【化8】



(ここで R = H、C₁ - C₆ - アルキル、C₁ - C₆ - ヒドロキシアルキルであり、1モルの三量体を与える)

を有する1モルの SiH - 官能基シロキサンと反応させる。カップリングは、約 20 ~ 約 150 の温度範囲で白金触媒の存在下でもたらされる。この反応は、溶剤(例えばトルエンまたはイソプロパノール)において好ましく実施される。 10

【0024】

さらに、好適なシリコーン界面活性剤 b) は、例えば式(VII)の化合物タイプのポリアルキルシロキサン(例えば Goldschmidt による Tegopren (登録商標)、ならびに Wacker による E (登録商標) および SE (登録商標) ブランド、Rhodia による Rhodorsil (登録商標) および Silcolapse (登録商標) ブランド、ならびに Dow Corning による Bevaloid (登録商標) ブランド)である。

【0025】

保湿剤は、本発明の目的のため、物理的な水の吸収および/または水の貯蔵が可能な化合物を意味するとして理解される。好適な保湿剤は、例えば吸湿性化合物である。 20

【0026】

保湿剤 c) として本発明による除草組成物中に存在し得る物質の例は、以下である：
 MgSO₄、エチレングリコール、プロピレングリコール、ブタンジオール、グリセリン、およびペンタエリスリトールのような多価アルコール、ならびにそれらのエーテルおよびエステル(例えばエチレン、グリコールエーテル、プロピレングリコールエーテルまたはグリセリンエステル)；ポリエチレングリコール(好ましくは500 - 60000の分子量を有する)、ポリプロピレングリコール(好ましくは600 - 75000の分子量を有する)および例えばEO - PO -、EO - PO - EO - またはPO - EO - POユニットを有するエチレンオキサイド(EO) / プロピレンオキサイド(PO) コポリマーの 30
 ようなポリアルキレングリコール；ヘキソース、ペントース、糖蜜、アルキル多糖およびキサンタンのような糖(例えば Maltitol (登録商標) 75 ような Salim Oleo Chemicals による Maltitol (登録商標) ブランド；ゼラチン；
 水溶性リグニンスルホネートまたはヒドロキシセルロースのようなセルロース誘導體；
 クエン酸およびクエン酸塩(例えばクエン酸アルカリ金属、アルカリ土類金属またはアンモニウム)のようなクエン酸誘導體、例えばクエン酸ナトリウム；
 乳酸および乳酸塩(例えば乳酸アルカリ金属、アルカリ土類金属またはアンモニウム)のような乳酸誘導體、例えば乳酸ナトリウム、例えばそれらのラセミ体(DL)または個々の光学異性体形態における、例えばD - 乳酸ナトリウムおよびL - 乳酸ナトリウム；
 酒石酸および酒石酸塩(例えば酒石酸アルカリ金属、アルカリ土類金属またはアンモニウム)のような酒石酸誘導體、 40
 例えば酒石酸ナトリウム、例えばそれらのラセミ体(コビック酸(cubic acid))または個々の光学異性体形態における例えば(+)-酒石酸ナトリウムおよび(-)-酒石酸ナトリウム；
 アスパラギン酸およびアスパラギン酸塩(例えばアスパラギン酸アルカリ金属、アルカリ土類金属またはアンモニウム)のようなアスパラギン酸誘導體、
 例えばアスパラギン酸ナトリウム、例えばそれらのラセミ体(DL)または個々の光学異性体形態における例えばD - アスパラギン酸ナトリウムおよびL - アスパラギン酸ナトリウム；
 Rohm および Haas による Triton (登録商標) ブランドのようなスクシネート；
 ポリビニル化合物(例えば、BASF による Luviskol (登録商標) ブランドおよび ISP による Agrimer (登録商標) ブランドのような修飾されたポリ 50
 ビニルピロリドンまたは Clariant による Mowilith (登録商標) ブランド

のような誘導体化されたポリ酢酸ビニルまたはBASFによるLutonal（登録商標）ブランドまたはWackerによるVinnapas（登録商標）およびPioloform（登録商標）ブランドのようなポリビニルブチラートまたはClariantによるMowiol（登録商標）ブランドのような修飾されたポリビニルアルコール）。好適な保湿剤は、エチレングリコールまたはプロピレングリコールのような多価アルコールならびに乳酸および乳酸塩（例えば乳酸アルカリ金属、アルカリ土類金属またはアンモニウム）のような乳酸誘導体、例えば乳酸ナトリウム、例えばそれらのラセミ体（DL）または個々の光学異性体形態における例えばD-乳酸ナトリウムおよびL-乳酸ナトリウムである。

【0027】

10

従来、本発明によれば除草組成物は、

- a) ~ 99重量%、好ましくは0.1 ~ 95重量%の1またはそれ以上の草-防除スルホンアミド、
 - b) ~ 97重量%の1またはそれ以上のシリコーン界面活性剤、および
 - c) ~ 90重量%の1またはそれ以上の保湿剤
- からなる。

【0028】

本発明によれば除草組成物は、顕著な除草活性を有する。本発明による除草組成物による有害な植物の改良された防除は、施用量を減らしそして/または安全域を拡大させることを可能にする。この両方は、経済的および生態学的見地両方に意味をなす。

20

【0029】

好ましい実施態様において、本発明による除草組成物は、界面活性剤b)および保湿剤c)との除草剤a)の組み合わせの相乗作用的に活性な量によって特徴づけられる。これに関連して、特に、原則として本発明の除草組成物は、相乗効果がそれぞれ個々の場合には容易に検出できないa):b):c)の施用量または重量比との組み合わせでさえ、特有の相乗作用を有する。なぜなら例えば、個々の化合物は、この組み合わせにおいて全く異なる施用量で通常用いられるからであり、または個々の化合物単独でさえ、有害な植物に対する非常に優れた防除をもたらすからである。

【0030】

本発明による除草組成物は、慣用の方法（例えば、個々の成分を粉碎するか、混合するか、溶解するかまたは分散させる）により調製される。

30

【0031】

本発明による除草組成物の成分a)、b)、およびc)は、レディーミックスで一緒に存在してもよく、次いでこれを例えば噴霧混合物の形態で慣用の方法において施用するか、またはそれらは別個に製剤化され、そして例えばタンクミックス法によるかまたは連続で施用され得る。この成分が別個に製剤化される場合、成分a)、b)およびc)が例えば個々に各場合において製剤化され得るか、または成分a)およびb)、a)およびc)、もしくはb)およびc)と一緒に製剤化することができ、そして当該3つの成分が別個に製剤化される。

【0032】

40

本発明による除草組成物は、主な生物学的および/または化学物理学的パラメータに従って、種々の方法で製剤化され得る。以下が適当な製剤化可能な例である：水和剤（WP）、水溶性粉末（SP）、水溶性濃縮物、乳濁液（EC）、エマルジョン（EW）（例えば水中油および油中水型エマルジョン）、噴霧用液剤、懸濁濃縮物（SC）、油-または水ベースの分散剤、油-混和性液剤、カプセル懸濁液（CS）、粉剤（DP）、種子-粉衣材料、散布および土壌施用のための顆粒、微粒剤の形態における顆粒（GR）、噴霧顆粒、コーティング顆粒および吸着顆粒、顆粒水和剤（WG）、水溶性顆粒（SG）、ULV製剤、マイクロ薄膜およびワックス。

【0033】

これらの個々の製剤型は基本的に公知であり、そして例えばWinnacker-Kuc

50

hler, 「Chemische Technologie」 [Chemical Engineering]、第7巻、C. Hauser Verlag Munich、第4版、1986、Wade van Valkenburg, 「Pesticide Formulations」、Marcel Dekker、N.Y.、1973; K. Martens, 「Spray Drying」 Handbook、第3版、1979、G. Goodwin Ltd. Londonに記載される。

【0034】

必要とされる製剤補助剤（例えば不活性物質、界面活性剤、溶剤および他の添加剤）もまた公知であり、例えば以下に記載されている：Watkins, 「Handbook of Insecticide Dust Diluent and Carriers」、第2版、Darland Books, Caldwell N.J., H.v. Olphen, 「Introduction to Clay Colloid Chemistry」; 第2版、J. Wiley & Sons, N.Y.; C. Marsden, 「Solvents Guide」; 第2版、Interscience, N.Y. 1963; McCutcheon's 「Detergents and Emulsifiers Annual」 MC Publ. Corp., Ridgewood N.J.; Sisley and Wood, 「Encyclopedia of Surface Active Agents」、Chem. Publ. Co. Inc., N.Y. 1964; Schonfeldt, 「Grenzflächenaktive Äthylenoxidaddukte」 [Surface-active ethylene oxide adducts]、Wiss. Verlagsgesell., Stuttgart 1976; Winnacker-Kuchler, 「Chemische Technologie」、第7巻、C. Hauser Verlag Munich、第4版、1986。

10

20

【0035】

これらの製剤に基づいて、例えばレディーミックスまたはタンクミックスの形態で、他の農薬活性物質（例えば殺虫剤、殺ダニ剤、除草剤、殺菌剤、薬害軽減剤、肥料および/または成長調節物質）との組み合わせを調製することが可能である。

【0036】

水和剤は、水において一様に分散可能である製品で、これはまた除草剤 a) および/または界面活性剤 b) および/または保湿剤 c) に加えて希釈剤または不活性物質も含み、さらに適切な場合シリコン界面活性剤 b) 以外のイオンおよび/または非イオン性界面活性剤（保湿剤、分散剤）を含み、これは例えば以下である：ポリオキシエチル化アルキルフェノール、ポリオキシエチル化脂肪アルコール、ポリオキシエチル化脂肪族アミン、脂肪アルコールポリグリコールエーテルサルフェート、アルカンシルホネート、アルキルベンゼンシルホネート、リグニンスルホン酸ナトリウム、2, 2'-ジナフチルメタン-6, 6'-ジスルホン酸ナトリウム、ジブチルナフタレンスルホン酸ナトリウムまたは他にオレオイルメチルタウリン酸ナトリウム (sodium oleoylmethyltauride)。水和剤を調製するために、除草剤 a) および/または界面活性剤 b) および/または保湿剤 c) が、例えば慣用の装置（例えばハンマーミル、ブローアミルおよびエアジェットミル）において微細に粉碎され、そして同時にまたはその後のいずれかで製剤補助剤と混合される。

30

40

【0037】

乳濁液が、有機溶媒（例えばブタノール、シクロヘキサノン、ジメチルホルムアミド、キシレンまたは高沸点芳香族化合物もしくは炭化水素）または1またはそれ以上のイオンおよび/または非イオン性界面活性剤（乳化剤）を添加した有機溶媒の混合物中に、除草剤 a) および/または界面活性剤 b) および/または保湿剤 c) を溶かすことによって調製する。用いられ得る乳化剤の例は以下の通りである：ドデシルベンゼンシルホン酸カルシウムのようなアルキルアリアルスルホン酸のカルシウム塩、または非イオン性乳化剤（例えば、脂肪酸ポリグリコールエステル、アルキルアリアルポリグリコールエーテル、脂肪

50

アルコールポリグリコールエーテル、プロピレンオキサイド/エチレンオキサイド凝縮物、アルキルポリエーテル、ソルビタンエステル（例えばソルビタン脂肪酸エステル）またはポリオキシエチレンソルビタンエステル（例えばポリオキシエチレンソルビタン脂肪酸エステル）。

【0038】

粉剤は、微細に分割された固体物質（例えばタルク、天然の粘土（例えばカオリン、ベントナイトおよびパイロフィライト）、またはケイソウ土）と共に、除草剤 a) および / または界面活性剤 b) および / または保湿剤 c) を粉砕することによって得られる。

【0039】

懸濁濃縮物は、水 - または油 - ベースであり得る。それらは、例えば市販のピーズミルによって湿式磨砕により調製され、そして適当な場合、他の製剤型の場合において例えばすでに上記されているシリコーン界面活性剤 b) 以外の界面活性剤を加えて調製される。

10

【0040】

エマルション（例えば水中油型エマルション（EW））は、水性有機溶媒、および適当な場合、他の製剤型の場合において例えばすでに上記されているシリコーン界面活性剤 b) 以外の界面活性剤を用いて、例えば攪拌器、コロイドミルおよび / またはスタティックミキサーによって調製され得る。

【0041】

顆粒は、除草剤 a) および / または界面活性剤 b) および / または保湿剤 c) を、吸着性の粒状不活性物質上に噴霧することによるか、または接着剤（例えばポリビニルアルコール、ポリアクリル酸ナトリウム、または鉱油）を用いて担体（例えば砂、カオリナイト）または粒状不活性物質の表面に活性成分濃縮物を塗布することによるいずれかで調製される。適切な除草剤 a) および / または界面活性剤 b) および / または保湿剤 c) はまた、肥料顆粒の製造のために従来用いられる方法で、所望なら肥料との混合物において、粒状化することができる。概して、水 - 分散可能な顆粒は、従来の方法（例えば噴霧乾燥、流動床式造粒、ディスク型造粒、高速ミキサーによる混合および固体不活性物質なしの押出）によって調製される。ディスク型造粒物、流動床式造粒物、押出造粒物および噴霧造粒物の製造に関しては、例えば「Spray - Drying Handbook」、第3版、1979、G. Goodwin Ltd., London; J. E. Browning, 「Agglomeration」, Chemical and Engineering 30 1967 (147頁以下参照); 「Perry's Chemical Engineer's Handbook」, 第5版., McGraw - Hill, New York 1973, 8 - 57頁を参照のこと。

20

30

【0042】

農作物保護製品の製剤に関する更なる詳細について、例えば、G. C. Klingman, 「Weed Control as a Science」, John Wiley and Sons, Inc., New York, 1961, 81 - 96頁および J. D. Freyer, S. A. Evans, 「Weed Control Handbook」, 第5版., Blackwell Scientific Publications, Oxford, 1968, 101 - 103頁を参照のこと。

40

【0043】

さらに、上述の活性成分製剤は、適切な場合、添加物（例えば接着剤、保湿剤、分散剤、乳化剤、浸透剤、防腐剤、凍結防止剤、溶剤、充填剤、担体、顔料、消泡剤、蒸発抑制剤、pH調節剤またはいずれの場合においても慣用の粘性調節剤を含有してもよい。

【0044】

本発明による除草組成物は、例えば噴霧により、発生前または発生後に用いることができる。雑草防除のために必要な製品投入量は、本発明による除草組成物を使用することによって実質的に減少させることができる。

【0045】

概して、本発明に従って用いられる除草剤 a) は、界面活性剤 b) および保湿剤 c) と共

50

に、または連続して、好ましくは有効量の除草剤 a)、界面活性剤 b) および保湿剤 c) を含有し、適当であるならさらに慣用の補助剤を含有した噴霧用混合物の形態で施用される。この噴霧混合物は、水および/または油(例えば高沸点炭化水素(例えば灯油またはパラフィン))を基礎として好ましくは調製される。本発明による除草組成物が、タンクミックスまたはレディーミックスとして製剤化され得る。

【0046】

水和剤中の活性成分濃度は、例えば約10~90重量%であり、100重量%までの残りは、慣用の製剤構成成分からなる。乳濁液の場合、活性成分濃度は、約1~90重量%、好ましくは5~80重量%まで達し得る。粉剤形態における製剤は、活性成分が1~30重量%、好ましくはほとんどの場合活性成分が5~20重量%からなり、噴霧用液剤は、活性成分が約0.05~80重量%、好ましくは2~50重量%を含む。顆粒水和剤の場合、活性成分含量は、活性化合物が液体または固体形態で存在するか、そして顆粒補助剤、充填剤などのどれが用いられているかに従う。活性成分含量は、顆粒水和剤の場合、例えば、1と95重量%との間、好ましくは10と80重量%との間に達する。

10

【0047】

濃縮された製剤中の界面活性剤 b) の量は、当然のことながら自由に増加させると、製剤の安定度に悪影響を及ぼし得る。濃縮された製剤の場合、除草剤 a) : 界面活性剤 b) の重量比は、一般に1000:1~1:10000好ましくは200:1~1:200であり; 除草剤 a) : 保湿剤 c) の重量比は、1000:1~1:10000、好ましくは200:1~1:200であり; そして界面活性剤 b) : 保湿剤 c) の重量比は、一般に1000:1~1:1000、好ましくは200:1~1:200である。

20

【0048】

施用において、除草剤 a) : 界面活性剤 b) の重量比は、当該除草剤の効能に依存して、一般に1000:1から1:100000、特に200:1~1:10000の範囲である。除草剤 a) : 保湿剤 c) の重量比は、当該除草剤の効能に依存して、施用において一般に、1000:1~1:100000の範囲であり、特に200:1~1:200である。施用において界面活性剤 b) : 保湿剤 c) の重量比は、一般に1000:1~1:1000、好ましくは200:1~1:200の範囲である。

【0049】

施用における除草剤 a) の濃度は、施用される組成物(例えば噴霧混合物)において、5~4000l/ha、好ましくは100~600l/haの施用量で、一般に0.0001~20重量%、好ましくは0.01~3重量%である。一般に界面活性剤 b) の濃度は、5~4000l/ha、好ましくは100~600l/haの施用量で、施用される組成物(例えば噴霧混合物)中、0.01~2.0重量%、好ましくは0.1~0.5重量%である。一般に保湿剤 c) の濃度は、5~4000l/ha、好ましくは100~600l/haの施用量で、施用される組成物(例えば噴霧混合物)中、0.001~20重量%、好ましくは0.01~5重量%である。

30

【0050】

界面活性剤 b) に加えて、本発明により除草組成物はまた、イオンおよび非イオン性界面活性剤、例えば芳香族ベースの界面活性剤(例えば、1またはそれ以上のアルキル基によって置換され、引き続き誘導体化された界面活性ベンゼンもしくはフェノール)、または非芳香族ベースの界面活性剤(例えば複素環-、オレフィン-、脂肪族-もしくは脂環式-ベースの界面活性剤(例えば、1またはそれ以上のアルキル基によって置換され、引き続き誘導体化された界面活性ピリジン、ピリミジン、トリアジン、ピロール、ピロリジン、フラン、チオフェン、ベンゾキサゾール、ベンゾチアゾール、およびトリアゾール化合物))も含むことができる。

40

【0051】

芳香族界面活性剤の例は、以下の通りである:

1) 例えば(ポリ)アルキレンオキシ部分中に1~50個のアルキレンオキシユニットを有するフェノール、フェニル(C₁-C₄)アルキルエーテル、または(ポリ)アルコ

50

キシ化フェノール [=フェノール(ポリ)アルキレングリコールエーテル] (ここでアルキレン部分は、好ましくはいずれの場合にも1~4個の炭素原子を有する)、好ましくは3~10モルのアルキレンオキサイドと反応したフェノール

2) 例えば1つのアルキル基あたり1~12個の炭素原子およびポリアルキレンオキシ部分に1~150個のアルキレンオキシユニットを有する(ポリ)アルキルフェノール、または(ポリ)アルキルフェノールアルコキシレート [=ポリアルキルフェノール(ポリ)アルキレングリコールエーテル]、好ましくは1~50モルのエチレンオキサイドと反応したトリイソブチルフェノールまたはトリ-n-ブチルフェノール。

【0052】

3) ポリアリールフェノールまたはポリアリールフェノールアルコキシレート [=ポリアリールフェノール(ポリ)アルキレングリコールエーテル]、例えばポリアルキレンオキシ部分の1~150個のアルキレンオキシユニットを有するトリスチリルフェノールポリアルキレングリコールエーテル、好ましくは1~50モルのエチレンオキサイドと反応したトリスチリルフェノール。

10

4) 適切な塩基によって中和された硫酸またはリン酸およびそれらの塩との1)~3)において記載された分子の反応生成物を形式的に構成する化合物、例えばトリエトキシ化フェノールの酸性リン酸エステル、9モルのエチレンオキサイドと反応したノニルフェノールの酸性リン酸エステル、ならびに20モルのエチレンオキサイドおよび1モルのトリスチリルフェノールの反応生成物のトリエタノールアミン-中和リン酸エステル、および

20

5) 例えば1つのアルキル基あたり1~12個の炭素原子を有するか、またはポリアリール基において3個までのスチレンユニットを有する、適切な基で中和された酸性(ポリ)アルキル-、および(ポリ)アリールベンゼンスルホネート、好ましくは(直鎖)ドデシルベンゼンスルホン酸およびその油性塩(例えば、ドデシルベンゼンスルホン酸のイソプロピルアンモニウム塩)。

【0053】

アルキレンオキシユニットの場合、エチレンオキシ、プロピレンオキシおよびブチレンオキシユニット、特にエチレンオキシユニットが好ましい。

【0054】

芳香族ベースの界面活性剤の群からの好ましい界面活性剤は、特に、例えば以下の通りである: 例えばAgri-sol(登録商標)ブランド(Akros)の形で市販されている4~10モルのエチレンオキサイドと反応したフェノール、例えばSapogenat(登録商標)Tブランド(Clariant)の形で市販されている4~50モルのエチレンオキサイドと反応したトリイソブチルフェノール、Arkopal(登録商標)ブランド(Clariant)の形で市販されている4~50モルのエチレンオキサイドと反応したノニルフェノール、例えばSoprophor(登録商標)CY/8(Rhodia)の形で市販されている4~150モルのエチレンオキサイドと反応したトリスチリルフェノール、および例えばMarlon(登録商標)ブランド(Huls)の形で市販されている酸性(直鎖)ドデシルベンゼンスルホネートである。

30

【0055】

非芳香族性界面活性剤の例は、以下に挙げられる。ここでEO = エチレンオキサイドユニット、PO = プロピレンオキサイドユニットおよびBO = ブチレンオキサイドユニット:

40

1) 任意の所望の配列において0~60個のEOおよび/または0~20個のPOおよび/または0~15個のBOを伴う10~24個の炭素原子を有する脂肪アルコール。これらの化合物の末端水酸基は、1~24炭素原子を有するアルキル、シクロアルキル、またはアシル基によって末端でキャップされ得る。このような化合物の例は、以下の通りである: ClariantによるGenapol(登録商標)C, L, O, T, UD, UDD, Xブランド、BASfによるPlurafac(登録商標)およびLutensol(登録商標)A, AT, ON, TOブランド、CondeaによるMarlipal(登録商標)24およびO13ブランド、HenkelによるDehypon(登録商標)

50

ブランド、Akzo-NobelによるEthylan（登録商標）ブランド（例えばEthylan CD 120）、またはUnichemによるSynperonic（登録商標）ブランド（例えばSynperonic（登録商標）A7）。

【0056】

. 2) エーテルカルボキシレート、スルホネート、サルフェートおよびホスフェートならびにそれらの無機塩（例えばアルカリ金属塩およびアルカリ土類金属塩）および有機塩（例えばアミンまたはアルカノールアミンに基づく）の形態における . 1) において記載されている生成物の陰イオン誘導体（例えばClariantによるGenapol（登録商標）LRO、Sandopan（登録商標）ブランド、Hostaphat/Hostaphos（登録商標）ブランド）。

10

EO、POおよび/またはBOユニットからなるコポリマー（例えば、 $400 \sim 10^8$ の分子量を有するBASFによるPluronic（登録商標）ブランドおよびUniquemaによるSynperonic（登録商標）ブランドのようなブロックコポリマー）。

C₁ - C₉ アルコールのアルキレンオキサイド付加生成物（例えばUniquemaによるAtllox（登録商標）5000またはClariantによるHoe（登録商標）S3510）。

エーテルカルボキシレート、スルホネート、サルフェートおよびホスフェートならびにそれらの無機塩（例えばアルカリ金属塩およびアルカリ土類金属塩）、および有機塩（例えばアミンまたはアルカノールアミンに基づく）の形態における . 3) および . 4) に記載される生成物の陰イオン誘導体。

20

【0057】

. 3) 脂肪酸およびトリグリセライドアルコキシレート（例えばCondeaによるSerdox（登録商標）NOGブランドまたはClariantによるEmulsogen（登録商標）ブランド）、脂肪族、脂環式、オレフィンカルボン酸およびポリカルボン酸の塩、ならびにHenkelから利用可能な - スルホ脂肪酸エステル。

. 4) 脂肪酸アミドアルコキシレート（例えばHenkelによるComperlant（登録商標）ブランドまたはRhodiaによるAmam（登録商標）ブランド）。

アルキンジオールのアルキレンオキサイド付加生成物（例えば、Air ProductsによるSurfynol（登録商標）ブランド）。Clariantからのアミノおよびアミド糖のような糖誘導体、Clariantからのグルシトール、HenkelによるAPG（登録商標）ブランドの形でのアルキルポリグリコシド、あるいは例えば、UniquemaによるSpan（登録商標）もしくはTween（登録商標）ブランドの形でのソルビタンエステルまたはWackerからのシクロデキストリンエステルもしくはエーテル。

30

【0058】

. 5) 界面活性セルロースならびにアルギン、ペクチンおよびグアー誘導体（例えばClariantによるTylose（登録商標）ブランド、KelcoによるManutex（登録商標）ブランド、およびCesalpinaからのグアー誘導体）。

ClariantによるPolyglykol（登録商標）ブランドのようなポリオールベースにおけるアルキレンオキサイド付加生成物。Clariantからの界面活性ポリグリセリドおよびそれらの誘導体。

40

. 6) スルホコハク酸エステル、アルカンスルホネート、パラフィン - およびオレフィンスルホネート（例えばNetzer IS（登録商標）、Hoe（登録商標）S1728、Hostapur（登録商標）OS、ClariantによるHostapur（登録商標）SAS、Triton（登録商標）GR7MEならびにUnion CarbideによるGR5、AlbrightおよびWilsonによるEmpimin（登録商標）ブランド、CondeaによるMarlon（登録商標）- PS65）

【0059】

. 7) スルホスクシナメート（sulfosuccinamates）（例えばCy

50

tecによるAerosol(登録商標)ブランドまたはAlbrightおよびWilsonによるEmpimin(登録商標)ブランド)。

. 8) 脂肪族アミンのアルキレンオキサイド付加生成物、8~22個の炭素原子(C₈-C₂₂)を有する第4級アンモニウム化合物(例えば、ClariantによるGenamin(登録商標)C,L,O,Tブランド)。

. 9) GoldschmidtによるTegotain(登録商標)ブランド、ClariantによるHostapon(登録商標)TおよびArkopon(登録商標)Tブランドの形における、界面活性、両性化合物(例えばタウライド(tauride)、ベタイン、およびスルホベタイン)

【0060】

. 10) ペル-またはポリフッ素化界面活性化合物(例えばClariantによるFluowet(登録商標)ブランド、BayerによるBayowet(登録商標)ブランド、DuPontによるZonyl(登録商標)ブランドならびにDaikinおよびAsahi Glassからのこの型の製品)。

. 11) 例えばBayerからの界面活性スルホンアミド。

. 12) 界面活性ポリアクリル酸および-メタクリル酸誘導体(例えばBASFによるSokalan(登録商標)ブランド)。

. 13) 界面活性ポリアミド(例えばBayerからの改変されたゼラチンまたは誘導体化されたポリアスパラギン酸)ならびにそれらの誘導体。

. 14) 無水マレイン酸および/または無水マレイン酸の反応生成物、ならびに無水マレイン酸および/または無水マレイン酸の反応生成物からなるコポリマーに基づく界面活性ポリマー(例えばISPによるAgrimer(登録商標)VEMAブランド)。

. 15) モンタン、ポリエチレンおよびポリプロピレンワックスの界面活性誘導体(例えばClariantによるHoechst(登録商標)ワックスまたはLicowet(登録商標)ブランド)。

. 16) 界面活性ホスホナートおよびホスフィナート(例えばClariantによるFluowet(登録商標)-PL)。

. 17) ポリ-またはたはペルハロゲン化界面活性剤(例えばClariantによるEmulsogen(登録商標)-1557)。

【0061】

界面活性剤b)と異なり、本発明による除草組成物中に場合により存在する界面活性剤は、好ましくはC₈-C₂₀アルキルポリグリコールエーテルサルフェートの型、特にC₁₀-C₁₈アルキルポリグリコールエーテルサルフェートであり、そしてこれはそれらの塩(例えばナトリウム塩またはカリウム塩のようなアルカリ金属塩および/またはアンモニウム塩)の形で好ましくは用いられるが、マグネシウム塩のようなアルカリ土類金属塩でもまた用いられ、2~5個のエチレンオキサイドユニットが好ましくはポリグリコール部分に存在する。特に好適な例は、C₁₂/C₁₄-脂肪アルコールジグリコールエーテル硫酸ナトリウム(商品名、例えばGenapol(登録商標)LRO、Clariant社)である。

【0062】

好ましくは、本発明による除草組成物は、さらに成分a)、b)およびc)に加えて、水および適当である場合有機溶媒を含み、水性濃縮分散剤またはエマルションの形態で、または既製品の噴霧混合物の希釈の程度まで希釈した希釈分散剤、エマルションまたは液剤の形態のタンクミックスとして製剤化される。タンクミックスとして調製され、使用のために好適な量の除草剤a)、界面活性剤b)および保湿剤c)を含む除草組成物が特に好まれる。

【0063】

適当である場合、例えば殺虫剤、殺ダニ剤、除草剤、殺菌剤、薬害軽減剤、肥料および/または成長調節物質のような他の活性物質を含有する混合物または共処方物もまた可能である。

10

20

30

40

50

【0064】

使用のために、市販の形態で存在する濃縮された製剤が、適当であるならば水和剤、乳濁液、分散剤および顆粒水和剤の場合、例えば水により慣用の様式で希釈される。粉剤、噴霧顆粒、吸収顆粒、噴霧用液剤およびタンクミックスとして調製される噴霧混合物の形態の製剤は、従来、使用の前に更に追加的な不活性物質で希釈されない。しかし、さらなる量の界面活性剤b)、保湿剤c)および/または他の従来の補助剤(特に自己乳化オイル、液体パラフィン)をこの噴霧混合物に添加することは、有利であるかまたは必要であり得る。

【0065】

除草剤a)の必要な施用量は、温度、湿度および使用する除草剤の性質のような外部条件によって変化する。これは広い限度範囲内(例えば活性物質は0.001と10kg/haまたはそれ以上の間)で変化することができるが、しかし0.005と5kg/haの間が好ましい。

【0066】

本発明による除草組成物は、経済的に重要な単子葉植物および双子葉植物の有害な植物の広範囲に対して際立った除草活性を有する。活性な成分はまた、根茎、台木または他の多年生器官から芽を作り出し、そして防除するのが困難である多年生雑草に効果的に作用する。本明細書において、物質が播種前か発生前または発生後に施用されるか否かは重要でない。本発明による除草組成物により防除することができる、単子葉および双子葉植物の雑草相のいくつかの代表の具体例を述べることができ、この列挙には特定の種に対する制限はない。

【0067】

この除草組成物が有効に作用する雑草種の例は、単子葉植物の雑草種の中から、*Avena*、*Lolium*、*Alopecurus*、*Phalaris*、*Echinochloa*、*Digitaria*、*Setaria*および*Bromus*種(例えば*Bromus catharticus*、*Bromus secalinus*、*Bromus erectus*、*Bromus tectorum*および*Bromus japonicus*)および一年生草群から*Cyperus*種)ならびに多年生草種間の*Agropyron*、*Cynodon*、*Imperata*および*Sorghum*ならびに多年生*Cyperus*種もまたそうである。

【0068】

双子葉植物の雑草種の場合、作用域は属まで広がる(例えば一年生雑草の中では*Galium*、*Viola*、*Veronica*、*Lamium*、*Stellaria*、*Amaranthus*、*Sinapis*、*Ipomoea*、*Matricaria*、*Abutilon*および*Sida*ならびに多年生雑草の場合には*Convolvulus*、*Cirsium*、*Rumex*および*Artemisia*)。

【0069】

本発明による組成物はまた、イネ(例えば*Echinochloa*、*Sagittaria*、*Alisma*、*Eleocharis*、*Scirpus*および*Cyperus*)において特定の培養条件下で見出される有害な植物に際立って有効に作用する。

【0070】

本発明による除草組成物が、発芽前の土壌表面に施用される場合、雑草の芽生えは、完全に発生が妨げられるか、またはその雑草は子葉期に達するまでは成長するが、次いでそれらの成長は止まり、最終的には3~4週間が経過した後、それらは完全に枯れる。

【0071】

本発明による除草組成物は、出芽の前に植物の緑の一部に施用され、成長は同様に処置後非常に短時間で劇的に停止し、そして雑草植物は、施用の時点の成長段階にとどまるか、またはある時間経過後完全に枯死し、その結果この方法で農作物に有害な雑草による競合は、非常に早く、かつ持続様式で排除される。

【0072】

10

20

30

40

50

本発明による除草組成物は単子葉および双子葉雑草に対して顕著な除草活性を有していても、経済上重要な作物植物例えば双子葉作物例えば、ダイズ、ワタ、ナタネの脂肪種子、テンサイ、特に、ダイズ、またはイネ科作物例えば、コムギ、大麦、ライ麦、イネまたはトウモロコシは、仮にあったとしても、より少ない範囲しか損害を被らない。これらの理由は、本発明の化合物は農業上有用な植物または観賞植物の生育地での望ましくない植生を選択的に防除するのに極めて適している。

【0073】

本発明による除草組成物は、農作物において顕著な成長調節特性を有する。これらの特性は調節的方法で植物の代謝に現われ、従って例えば乾燥および発育不良を引き起こすことにより、植物の構成要素の直接的防除、および収穫を容易にするために使用することができる。さらに、その特性はまた、この過程において植物を破壊することなく望まない栄養成長を一般的に防除および抑制するのに適切である。栄養成長の抑制は、多くの単子葉植物および双子葉農作物において重要な役割を果たす。なぜなら、これにより倒伏が減少するかまたは完全に予防できるからである。

10

【0074】

これらの除草および植物成長調節特性により、本発明による除草組成物はまた、公知であるかまたはまだ開発されていない遺伝的に改変された農作物における有害な植物を防除するために、使用することができる。概して、トランスジェニック植物は、特定の有利な特性によって、例えば特定の農薬、特に特定の除草剤に抵抗性、植物疾患に抵抗性または特定の昆虫もしくは微生物（例えば菌類、バクテリアまたはウイルス）のような植物病原体に対する抵抗性によって区別される。他の特定の特性は、例えば量、品質、貯蔵能力（*storable ability*）、組成および特定の構成要素に関する収穫される材料に関する。従って、収穫された材料のデンプン含量の増加または改変されたデンプン品質または異なる脂肪酸組成を有するトランスジェニック植物は公知である。

20

【0075】

有用な植物および観賞植物の経済的に重要なトランスジェニック農作物（例えば、イネ科（例えば、コムギ、大麦、ライ麦、カラスムギ、モロコシおよび粟）、イネ、およびトウモロコシ、またはテンサイ、ワタ、ダイズ、ナタネの脂肪種子、ジャガイモ、トマト、エンドウおよび他の野菜）において、本発明による組成物の使用は好ましい。本発明による組成物は、除草剤の植物毒性効果に抵抗性であるかまたは組換え手段により除草剤の植物毒性に対する抵抗性を与えられた有用な農作物における除草剤として、好ましくは使用され得る。

30

【0076】

本発明による除草組成物がトランスジェニック農作物において使用される場合、他の農作物において観察され得る有害な植物に対する効果に加えて、当該トランスジェニック農作物における施用に対して特異的である効果（例えば改変されるかまたは特別に拡大された防除され得る除草地域、施用のために用いられ得る変更された施用量、トランスジェニック農作物が抵抗性である除草剤と好ましくはうまく組み合わせた特性、およびトランスジェニック農作物の成長および収量に関する効果）がしばしば観察される。

【0077】

従って本発明の主題はまた、好ましくは農作物において、有害な植物を防除するための除草剤としての本発明による組成物の使用であり、この農作物がトランスジェニック農作物形態をとることもまた可能である。

40

【0078】

本発明による除草組成物はまた、望ましくない植生を防除するために、例えば、プランテーション農作物において、草縁、公園、工業地域または線路において非選択的に使用できる。

【0079】

本発明による除草組成物の比較的低い使用量によって、これらは一般的に、すでにとても十分に容認されている。特に、絶対的施用量の低減が、除草活性物質の個々の使用と比較

50

して本発明による組み合わせにより達成される。

【0080】

従って本発明の主題はまた、有害な植物を防除する方法であり、好ましくは有用な農作物中の有害な植物を選択的に防除するための方法であり、そしてこれは、除草活性のある量の、界面活性剤 b) の少なくとも一つおよび保湿剤 c) の少なくとも一つと組み合わせた上記除草剤 a) を、例えば発生前、発生後または発生前後、好ましくは発生前、一緒にまたは連続して植物、植物の一部、植物の種子または植物が成長する地域（例えば栽培下の地域）に施用することからなる。

【0081】

好適な方法の改変において、除草剤 a) が、0.1 ~ 400 g の活性物質 / ha、好ましくは 0.5 ~ 200 g の活性物質 / ha の施用量において施用される。レディーミックスの形でまたはタンクミックスの形で活性成分を施用することがさらに好まれ、ここで例えば製剤化形態で個々の成分がタンクにおいて水と一緒に混合され、そして得られた噴霧混合物が施用される。

10

【0082】

本発明による組み合わせの農作物親和性は、非常に程度の高い有害な植物の防除と組み合わせられて、極めて良いことから、本発明による組み合わせは選択的として考えられ得る。従って、好ましい実施態様において、本発明による活性物質の組み合わせを伴う除草組成物は、所望しない植物を選択的に防除するために用いられる。

【0083】

所望の場合、本発明による除草組成物の親和性および/または選択性を、さらにもっと増加させる場合、薬害軽減剤または解毒薬とそれらを一緒にまたはちょうど良い時間にずらしてのいずれかで施用することが有利であり得る。

20

【0084】

本発明による除草組成物に対する薬害軽減剤または解毒薬とし適切な化合物は、例えば EP - A - 333 131 (ZA - 89 / 1960)、EP - A - 269 806 (US - A - 4, 891, 057)、EP - A - 346 620 (AU - A - 89 / 34951) ならびに国際特許出願 PCT / EP 90 / 01966 (WO - 91108202) および国際特許出願 PCT / EP 90102020 (WO - 911078474) ならびにそれらの中に引用されている文献から公知であるかまたはそれらの中に記載される方法により調製され得る。さらに適切な薬害軽減剤は、EP - A - 94 349 (US - A - 4, 902, 304)、EP - A - 1 91 736 (US - A - 4, 881, 966) および EP - A - 0 492 366 ならびにそれらの中に引用されている文献) から公知である。

30

【0085】

従って、好ましい実施例において、本発明の除草組成物は、薬害軽減剤または解毒薬として作用する 1 またはそれ以上の化合物の追加的な含量を含有する。

【0086】

特に好ましい薬害軽減剤または解毒薬あるいは本発明の上記除草組成物について薬害軽減剤または解毒薬として適切である化合物の群は、以下を含む：

40

a) ジクロロフェニルピラゾリン - 3 - カルボン酸型の化合物、好ましくは以下の化合物、例えばエチル 1 - (2, 4 - ジクロロフェニル) - 5 - (エトキシカルボニル) - 5 - メチル - 2 - ピラゾリン - 3 - カルボキシレート (化合物 S1 - 1, メフェンピラジエチル)、および国際出願 WO 91 / 07874 (PCT / EP 90102020) に記載されている関連化合物；

b) ジクロロフェニルピラゾールカルボン酸誘導体、好ましくは以下の化合物、例えばエチル 1 - (2, 4 - ジクロロフェニル) - 5 - メチルピラゾール - 3 - カルボキシレート (化合物 S1 - 2)、エチル 1 - (2, 4 - ジクロロフェニル) - 5 - イソプロピルピラゾール - 3 - カルボキシレート (化合物 S1 - 3)、エチル 1 - (2, 4 - ジクロロフェニル) - 5 - (1, 1 - ジメチルエチル)ピラゾール - 3 - カルボキシレート (化合物

50

S 1 - 4)、エチル 1 - (2 , 4 - ジクロロフェニル) - 5 - フェニルピラゾール - 3 - カルボキシレート (化合物 S 1 - 5)、および EP - A - 0 3 3 3 1 3 1 および EP - A - 0 2 6 9 8 0 6 に記載されている関連化合物；

【 0 0 8 7 】

c) トリアゾールカルボン酸型の化合物、好ましくは以下の化合物、例えばエチル 1 - (2 , 4 - ジクロロフェニル) - 5 - トリクロロメチル - (1 H) - 1 , 2 , 4 - トリアゾール - 3 - カルボキシレート (化合物 S 1 - 6、フェンクロラゾール)、および関連化合物 (EP - A - 0 1 7 4 5 6 2 および EP - A - 0 3 4 6 6 2 0 を参照)；

d) ジクロロベンジル - 2 - イソキサゾリン - 3 - カルボン酸型の化合物、5 - ベンジル - または 5 - フェニル - 2 - イソキサゾリン - 3 - カルボン酸型の化合物、好ましくは以下の化合物、例えば、エチル 5 - (2 , 4 - ジクロロベンジル) - 2 - イソキサゾリン - 3 - カルボキシレート (化合物 S 1 - 7) またはエチル 5 - フェニル - 2 - イソキサゾリン - 3 - カルボキシレート (化合物 S 1 - 8)、および国際特許出願 WO 9 1 / 0 8 2 0 2 (P C T / E P 9 0 / 0 1 9 6 6) に記載されている関連化合物；

10

【 0 0 8 8 】

e) 8 - キノリンオキシ酢酸型の化合物、好ましくは以下の化合物、例えば 1 - メチルヘキサ - 1 - イル (5 - クロロ - 8 - キノリンオキシ) アセテート (S 2 - 1 ; クロキントセタ - メキシル (c l o q u i n t o c e t - m e x y l))、1 , 3 - ジメチルブタ - 1 - イル (5 - クロロ - 8 - キノリンオキシ) アセテート (S 2 - 2)、4 - アリルオキシブチル (5 - クロロ 8 - キノリンオキシ) アセテート (S 2 - 3)、1 - アリルオキシプロパ - 2 - イル (5 - クロロ 8 - キノリンオキシ) アセテート (S 2 - 4)、エチル (5 - クロロ 8 - キノリンオキシ) アセテート (S 2 - 5)、メチル (5 - クロロ 8 - キノリンオキシ) アセテート (S 2 - 6)、アリル (5 - クロロ - 8 - キノリンオキシ) アセテート (S 2 - 7)、エチル 2 - (2 - プロピリデンイミノオキシ) - 1 - (5 - クロロ - 8 - キノリンオキシ) アセテート (S 2 - 8)、2 - オキソプロパ - 1 - イル (5 - クロロ - 8 - キノリンオキシ) アセテート (S 2 - 9)、および EP - A - 0 0 8 6 7 5 0、EP - A - 0 0 9 4 3 4 9 および EP - A - 0 1 9 1 7 3 6 または EP - A - 0 4 9 2 3 6 6 に記載されている関連化合物；

20

f) (5 - クロロ 8 - キノリンオキシ) マロン酸型の化合物、好ましくは以下の化合物、例えばジエチル (5 - クロロ 8 - キノリンオキシ) マロネート、ジアリル (5 - クロロ - 8 - キノリンオキシ) マロネート、メチルエチル (5 - クロロ - 8 - キノリンオキシ) マロネートならびにドイツ特許出願 EP - A - 0 5 8 2 1 9 8 に記載および提案されている関連化合物；

30

【 0 0 8 9 】

g) フェノキシ酢酸誘導体もしくはフェノキシプロピオン酸誘導体の型または芳香族カルボン酸の型の活性物質 (例えば 2 , 4 - ジクロロフェノキシ酢酸 (およびエステル) (2 , 4 - D)、4 - クロロ - 2 - メチルフェノキシプロピオン酸 (メコプロブ)、M C P A または 3 , 6 - ジクロロ - 2 - メトキシ安息香酸 (およびエステル) (ジカンバ))。

h) 5 , 5 - ジフェニル - 2 - イソキサゾリン - 3 - カルボン酸型の化合物、好ましくはエチル 5 , 5 - ジフェニル - 2 - イソキサゾリン - 3 - カルボキシレート (S 3 - 1、イソキサジフェン - エチル)。

40

i) 薬害軽減剤として公知である化合物、例えばイネに対して、例えばフェンクロリム (= 4 , 6 - ジクロロ - 2 - フェニルピリミジン、P e s t i c i d e M a n u a l、第 1 1 版、1 9 9 7、5 1 1 - 5 1 2 頁)、ジメピペレート (= S - 1 - メチル - 1 - フェニルエチルピペリジン - 1 - チオカルボキシレート、P e s t i c i d e M a n u a l、第 1 1 版、1 9 9 7、4 0 4 - 4 0 5 頁)、ダイムロン (= 1 - (1 - メチル - 1 - フェニルエチル) - 3 - p - トリルウレア、P e s t i c i d e M a n u a l、第 1 1 版、1 9 9 7、3 3 0 頁)、クミルロン (= 3 - (2 - クロロフェニルメチル) - 1 - (1 - メチル - 1 - フェニルエチル) 尿素、J P - A - 6 0 / 0 8 7 2 5 4) メトキシフェノン (= 3 , 3 ' - ジメチル - 4 - メトキシベンゾフェノン、C S B (= 1 - プロモ - 4

50

- (クロロメチル - スルホニル) ベンゼン、C A S - 登録、第 5 4 0 9 1 - 0 6 - 4)。
【 0 0 9 0 】

加えて、少なくともいくつかの上記化合物は、E P - A - 0 6 4 0 5 8 7 に記載され、そしてこれは本明細書と共に開示目的のために参照される。

j) 薬害軽減剤および解毒薬として適切である化合物の更なる重要な群は、W O 9 5 1 0 7 8 9 7 から公知である。

【 0 0 9 1 】

上記群 a) ~ j) の薬害軽減剤 (解毒薬) は、本発明による除草組成物が有用な農作物に用いられる場合に観察することができる除草効果を、有害な植物に対する除草剤の効能に悪影響を与えずに減らすかまたは抑制する。これは、本発明による除草組成物の施用の範囲をかなり広げることが可能にし ; 特に、薬害軽減剤の使用は、以前まで限られた範囲で、または不十分の出来で用いられるだけであった除草組成物の施用、すなわち、低用量、不十分な作用領域で、薬害軽減剤なしの有害な植物の不十分な制御をもたらした組み合わせの施用を可能にした。

10

【 0 0 9 2 】

本発明による除草剤の成分 a)、b) および c) ならびに上記薬害軽減剤は、(レディーミックスとしてまたはタンクミックス方法によって) 一緒かまたは所望の順序で連続して施用され得る。重量比薬害軽減剤 : 除草剤 (式 (I) の化合物および / またはそれらの塩) は、広範囲で変化し得、そして好ましくは 1 : 1 0 0 ~ 1 0 0 : 1、特に 1 : 1 0 0 ~ 5 0 : 1 の範囲である。いずれの場合においても最適である除草剤および薬害軽減剤の量は、除草組成物の型および / または使用する薬害軽減剤、ならびに処理される植物群落の性質に通常従う。

20

【 0 0 9 3 】

それらの特性に従い、薬害軽減剤は、農作物の種子を前処理 (種子粉衣) するために使われるかまたは播種前に種子溝に入れるか、または植物の発生前または後に除草混合物と共に施用され得る。

【 0 0 9 4 】

発生前処理は、播種前の栽培下の地域処理および種子が播種されたがまだ成長していない栽培下の地域処理の両方を包含する。除草混合物との同時使用が好ましい。タンクミックスまたはレディーミックスは、このために使用され得る。

30

【 0 0 9 5 】

薬害軽減剤の必要とされる施用量は、用いられる指示および除草剤に従って、広い限度内で変化し得る ; これらは、概して 1 ヘクタールにつき活性物質の範囲は 0 . 0 0 1 ~ 1 k g、好ましくは 0 . 0 0 5 ~ 0 . 2 k g である。

【 0 0 9 6 】

本発明によれば除草組成物は、例えば噴霧混合物中の担体として約 5 ~ 4 0 0 0 リットル / h a の量の水と共に慣用の方法で施用され得る。少量散布および微量散布方法 (U L V) として公知である組成物の施用もまた可能であり、これは顆粒および微粒剤の形態での使用である。

【 0 0 9 7 】

好適な使用は、相乗作用的活性量で成分 a)、b)、および c) を含む除草組成物の施用に関する。本発明はまた、1 またはそれ以上の界面活性剤 b) および 1 またはそれ以上の保湿剤 c) を含有する 1 またはそれ以上の除草剤 a) の混合物に及ぶ。

40

【 0 0 9 8 】

加えて、除草剤 a) 以外の 1 つ、または 2 つ以上の農薬活性物質 (例えば除草剤、殺虫剤、殺菌剤、薬害軽減剤) がまた、通常微量で特性を補足するために本発明の除草組成物中に存在してもよい。

【 0 0 9 9 】

これは、本発明の精神から逸脱することなく、農作物中の有害な植物を防除するためにいくつかの活性物質を互いに組み合わせ、そしてそれらを共に用いる多数の可能性を生じる

50

。

【0100】

従って、好ましい実施態様において、例えば、式(I)の種々の活性物質が、例えば以下のように互いに組み合わせられ得る：

メソスルフロン - メチル + ヨードスルフロンメチル、
 メソスルフロン - メチル + ヨードスルフロン - メチル - ナトリウム、
 メソスルフロン - メチル + ホラムスルフロン、
 メソスルフロン - メチル + ホラムスルフロン - ナトリウム、
 メソスルフロン - メチル - ナトリウム + ヨードスルフロン - メチル、
 メソスルフロン - メチル - ナトリウム + ヨードスルフロン - メチル - ナトリウム、
 メソスルフロン - メチル - ナトリウム + ホラムスルフロン、
 メソスルフロン - メチル - ナトリウム + ホラムスルフロン - ナトリウム、
 ホラムスルフロン + ヨードスルフロン - メチル、
 ホラムスルフロン + ヨードスルフロン - メチル - ナトリウム、
 ホラムスルフロン - ナトリウム + ヨードスルフロン - メチル、
 ホラムスルフロン - ナトリウム + ヨードスルフロン - メチル - ナトリウム。

10

【0101】

上記の活性物質混合物は、成分b)としてSilwet(登録商標)(Witco/Osi会社)のようなシリコーン界面活性剤および成分c)として乳酸ナトリウムのような乳酸誘導体と好ましくは組み合わせられる。さらに、好ましくは1またはそれ以上の薬害軽減剤があってもよい(特に薬害軽減剤メフェンピラ - ジエチル(S1-1)、クロキントセタ - メキシル(S2-1)、およびイソキサジフェン - エチル(S3-1))。

20

【0102】

結論として、本発明による除草組成物は、顕著な除草作用を有し、そして好ましい実施態様において超相加的(=相乗作用)効果が観察されるということが言える。これらの場合に、組み合わせの作用は、単独で用いられる個々の成分の作用を超える。

【0103】

これらの効果は、なかでも、施用量を減らすこと、広い葉の雑草および草生雑草のより広い範囲を防除すること、作用の隙間を埋めること、およびより迅速でより信頼性が高い作用、作用の持続時間の延長、1つまたはいくつかの施用による有害な植物の完全な防除、ならびに広い期間の施用を可能にさせる。上記特性は、農作物を望ましくない植物競争者から守り、従って質および量の点で収量を守るかおよび/または増加させるために雑草防除操作において必要とされる。技術的な標準は、記載される特性に関して本発明による組み合わせによって顕著に上回る。従って、かなり改善された作用の信頼性が、異なる環境条件下で観察される。

30

【0104】

以下の使用の実施例が本発明を例示し、そしてそれは制限する性質を全く有しない。

【0105】

【実施例】

実施例1

噴霧混合物の調製

施用量に関して表1に記載される個々の成分、除草剤、界面活性剤、および保湿剤を、施用量300l/haの水に攪拌により添加し、均一な噴霧混合物を形成した。使用される除草剤は、20%の粉末水和剤としてのメソスルフロン - メチルであった。使用する界面活性剤は、Silwet(登録商標)L77(Wacker)であり、そして使用する保湿剤は、50%の水溶液としての乳酸ナトリウム(Merck KGaA, Darmstadt)であった。

40

【0106】

実施例2

イネ科雑草に対する活性

50

有害な植物 AVEFA および LOLMU の種子を、制御された環境キャビネットにおいて丸い 13 型ポットで砂質ローム土壤に播種し、僅かに水を播いた。全実験期間の間、培地のみ最小限の灌漑を受けた。18 の昼間温度および 16 の夜間温度に従い、16 時間の一定の光周期が、ナトリウム蒸気ランプ（約 7000 ルクス）を用いた追加照明によって達成された。相対的な大気湿度は、50% であった。播種後 4 週間、実施例 1 に従って調製された噴霧混合物を用いた実験室用スプレーコンベヤーにおいてその植物が処理された。調製剤の噴霧施用のための水施用量は、300 l / ha であった。処理後、植物を制御環境キャビネットに戻した。視覚的な記録を、0% = 被害なし ~ 100% = 全て枯れたまでの百分率の尺度を用いて施用後 14 日間実施した。この結果を表 1 に示す。

【0107】

10

【表 1】

表 1

成分	g a.i./ha	被害(%)	
		AVEFA	LOLMU
メソスルフロン	60	22	18
メソスルフロン +Sliwet (登録商標) L77	60 50	32	36
メソスルフロン +Sliwet (登録商標) L77 +乳酸ナトリウム	60 50 150	68	60

20

略記号：

g a . i . / h a = 活性成分 / ヘクタールの g

A V E F A = カラスムギ

L O L M U = イタリアンライグラス

メソスルフロン = メソスルフロン - メチル

【国際公開パンフレット】

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum
Internationales Büro



(43) Internationales Veröffentlichungsdatum
31. Januar 2002 (31.01.2002)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 02/07515 A1

(51) Internationale Patentklassifikation: A01N 37/36, 37/36/1; A01N 37/36, 35/10; 37/36) (A01N 37/36, 35/10)

(74) Anwalt: AVENTIS CROPS SCIENCE GMBH; Patent- und Lizenzabteilung, Industriepark Höchst, Gebäude K 801, 65926 Frankfurt (DE).

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP01/08125

(22) Internationales Anmeldedatum: 13. Juli 2001 (13.07.2001)

(81) Bestimmungsstaaten (national): AE, AG, AI, AM, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CN, CO, CR, CU, CZ, DM, DZ, EC, EE, EG, GF, GR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LI, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MX, NO, NZ, PL, RO, RU, SG, SI, SK, TH, TM, TT, UA, US, UZ, VN, YU, ZA.

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität: 10.06.003.5 25. Juli 2000 (25.07.2000) DE

(84) Bestimmungsstaaten (regional): ARIPO-Patent (GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZW), europäisches Patent (AM, AZ, BY, EG, KZ, MD, RU, TJ, TM), europäisches Patent (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LI, LU, MC, NL, PT, SF, UK), OAPI-Patent (BF, BI, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

(71) Anmelder für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von US: AVENTIS CROPS SCIENCE GMBH (DE/DE); Böhningstrasse 50, 65926 Frankfurt (DE).

(72) Erfinder: und

(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): BICKERS, Udo (DE/DE), Südringstrasse 2, 49835 Wiemarschen (DE), BIERINGHEI, Hermann (DE/DE), Fischweg 26, 68817 Eppstein (DE), FRISCH, Gerhard (DE/DE), Wieserwaldstrasse 7, 61273 Weidham (DE), HACKER, Erwin (DE/DE), Margarethenstrasse 1A, 65239 Hochheim (DE), HUIFF, Hans, Philipp (DE/DE), Herberstrasse 18, 68817 Eppstein (DE).

Veröffentlicht mit internationalem Recherchenbericht

Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes und der anderen Abkürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on Codes and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe der PCT-Gazette verwiesen.



(54) Titel: HERBIZIDE

(54) Bezeichnung: HERBIZIDE MITTEL

(57) Abstract: The invention relates to a herbicide containing the following: a) one or more herbicidal active agents from the group of grass active sulfonamides; b) one or more siliconic tensides; and c) one or more humectants. The inventive herbicide is excellently suited for controlling various weeds.

(57) Zusammenfassung: Die vorliegende Erfindung betrifft ein herbizides Mittel enthaltend: a) einen oder mehrere herbizide Wirkstoffe aus der Gruppe der gräserwirkenden Sulfonamide; b) eines oder mehrere Silikon tenside; und c) eines oder mehrere Humectants. Das erfindungsgemäße Mittel eignet sich ausgezeichnet zur Bekämpfung verschiedener Schadpflanzen.

WO 02/07515 A1

WO 02/07515

PCT/EP01/08125

1

Herbizide Mittel

Die Erfindung betrifft das technische Gebiet der Pflanzenschutzmittel, insbesondere Wirkstoff-Silikontensid-Humectant-Kombinationen.

Zur Bekämpfung unerwünschter Schädnpflanzen stehen dem Anwender eine Vielzahl von Herbiziden zur Verfügung, die in Abhängigkeit von den biologischen Eigenschaften der Herbizide, der Art der zu bekämpfenden Schädnpflanzen und der Art der Nutzpflanzen zum Einsatz gelangen können. Dabei werden die herbiziden Wirkstoffe so zubereitet, daß sie möglichst optimal anzuwenden sind und eine hohe Wirksamkeit besitzen. Zur Anwendung kommen dabei verschiedene Formulierungsmittel wie Netzmittel, Dispergiemittel, Emulgatoren, Entschäumer, Lösungsmittel oder Füllstoffe.

Die Sicherheit und das Niveau der Schädnpflanzenkontrolle variiert jedoch in Abhängigkeit von Umweltfaktoren wie Temperatur, Luft- und Bodenfeuchte, Lichteinstrahlung, Niederschlägen oder Bodenart, was bei Minderwirkung zu Nachbehandlungen oder bei Überdosierung Schädigung von Nutzpflanzen führen kann.

Eine höhere Wirkungssicherheit bietet auch ökologische Vorteile. Um einer Minderwirkung zu entgehen, erhöht der Anwender häufig die auszubringende Wirkstoffmenge. Diese Verhaltensweise hat jedoch den Nachteil, dass das Potential der Wirkstoffe, die Bodenfauna zu beeinflussen, im Boden zu leachen oder in Oberflächengewässer getragen zu werden, steigt.

In Adjuvants for Agrochemicals, CRC Press, Inc. (1992) S. 261 – 271 wird der Einfluß von Humectants auf verschiedene Pestizide beschrieben. Aus WO 89/02570 ist bekannt, dass Humectants in Verbindung mit Silikontensiden die Wirksamkeit von Herbiziden steigern können.

WO 02/07515

PCT/EP01/08125

2

Aufgabe der vorliegenden Erfindung war es, ein herbizides Mittel mit verbessertem Wirkniveau und verbesserter Wirkungssicherheit zur Verfügung zu stellen. Diese Aufgabe wird gelöst durch ein herbizides Mittel, welches spezielle Sulfonamide in Kombination mit Silikontensiden und Humectants enthält.

Die vorliegende Erfindung betrifft somit ein herbizides Mittel, enthaltend

- a) einen oder mehrere herbizide Wirkstoffe aus der Gruppe der gräserwirksamen Sulfonamide,
- b) eines oder mehrere Silikontenside, und
- c) eines oder mehrere Humectants.

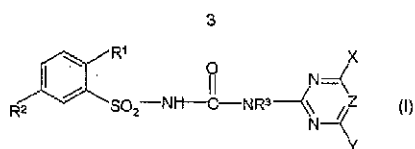
Unter den in dem erfindungsgemäßen herbiziden Mittel als Komponente a) enthaltenen gräserwirksamen Sulfonamiden werden Sulfonamide verstanden, die monokotyle Schädelpflanzen in ihrem Wuchs nachhaltig hemmen. Insbesondere werden hiermit Sulfonamide umfaßt, die vom Hersteller zum Einsatz gegen monokotyle Schädelpflanzen empfohlen werden, z.B. in den jeweiligen Produktbroschüren oder im Pesticide Manual, 12. Auflage (2000), British Crop Protection Council.

Besonders geeignete Wirkstoffe aus der Gruppe der gräserwirksamen Sulfonamide sind z.B. gräserwirksame Sulfonylhamstoffe wie Flucarbazone (MKH 6561), Procarbazone (MKH 6562), Sulfosulfuron, Rimsulfuron, Nicosulfuron, Flupyrsulfuron, Iodosulfuron-methyl, Foramsulfuron (Agrow Nr. 338, PJB Publications Ltd. 1999, Seite 26) und Mesosulfuron-methyl und/oder deren Salze (Agrow Nr. 347, PJB Publications Ltd. 2000, Seite 22).

Ganz besonders bevorzugt sind Sulfonylhamstoffe der Formel (I) und/oder deren Salze

WO 02/07515

PCT/EP01/08125



worin

R¹ CO-R³ ist, worin R³ gleich OH, C₁-C₄-Alkoxy oder NR³R⁶ ist, worin R³ und R⁶ unabhängig voneinander gleich oder verschieden H oder C₁-C₄-Alkyl sind,

R² Halogen oder (A)_n-NR³R⁶ ist, worin n gleich Null oder 1 ist, A eine Gruppe CR'R'' ist, worin R' und R'' unabhängig voneinander gleich oder verschieden H oder C₁-C₄-Alkyl sind, R⁴ gleich H oder C₁-C₄-Alkyl ist und R⁵ ein Acyl-Rest ist,

R³ H oder C₁-C₄-Alkyl ist,

X und Y unabhängig voneinander gleich oder verschieden C₁-C₈-Alkyl, C₁-C₆-Alkoxy oder C₁-C₆-Alkylthio sind, wobei jeder der drei genannten Reste unsubstituiert oder durch einen oder mehrere Reste aus der Gruppe Halogen, C₁-C₄-Alkoxy und C₁-C₄-Alkylthio substituiert ist, oder C₃-C₆-Cycloalkyl, C₂-C₆-Alkenyl, C₂-C₆-Alkynyl, C₃-C₆-Alkenyloxy oder C₃-C₆-Alkynyloxy sind, vorzugsweise C₁-C₄-Alkyl oder C₁-C₄-Alkoxy, und

Z gleich CH oder N ist.

Beispiele für Sulfonylharnstoffe der Formel (I) und/oder deren Salze sind Mesosulfuron-methyl, Mesosulfuron-methyl-Natrium, Iodosulfuron-methyl, Iodosulfuron-methyl-Natrium, Foramsulfuron und Foramsulfuron-Natrium.

Als Salze der Sulfonamide a) wie Sulfonylharnstoffe kommen z.B. Verbindungen in Frage, bei denen der Wasserstoff der -SO₂-NH-Gruppe durch ein für die

WO 02/07515

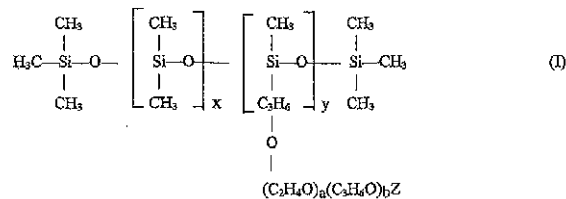
PCT/EP01/08125

4

Landwirtschaft geeignetes Kation ersetzt ist. Diese Salze sind beispielsweise Metallsalze, insbesondere Alkalimetallsalze oder Erdalkalimetallsalze, insbesondere Natrium- und Kaliumsalze, oder auch Ammoniumsalze oder Salze mit organischen Aminen. Ebenso kann Salzbildung durch Anlagerung einer Säure an basischen Gruppen, wie z.B. Amino und Alkylamino, erfolgen. Geeignete Säuren hierfür sind starke anorganische und organische Säuren, beispielsweise HCl, HBr, H₂SO₄ oder HNO₃.

Unter den als Komponente b) in dem erfindungsgemäßen herbiziden Mittel enthaltenen Silikontensiden werden Tenside verstanden, die zumindest ein Siliziumatom, vorzugsweise 2 bis 2000 Siliziumatome enthalten.

Die in den erfindungsgemäßen herbiziden Mitteln enthaltenen Silikontenside b) sind zum Beispiel Polyalkylenoxid-modifizierte Dimethylpolysiloxan-Copolymere, die z.B. unter dem Warenzeichen Silwet der Witco/Osi Corp. früher Union Carbide Corporation (USA) vertrieben werden. Hierbei handelt es sich um oberflächenwirksame Materialien mit diskreten hydrophilen (wasseranziehenden) und hydrophoben (wasserabweisenden) Segmenten. Sie haben folgende allgemeine Formel (I).



worin a eine ganze Zahl von 3-24 ist, b eine ganze Zahl von 0-15 ist, x eine ganze Zahl von 0-3 ist und y eine ganze Zahl von 1-5 ist, und Z ist Wasserstoff, C₁-C₃-Alkyl oder eine Acylgruppe mit 2 bis 4 Kohlenstoffatomen.

WO 02/07515

PCT/EP01/08125

5

Zu den Silwet-Silikonensiden gehören auch die im Prospekt der Union Carbide mit dem Titel „Silicones For the Agricultural Industry“ SUI-356, 6/84, 5M und in „Surface Active Copolymers“, SUI-394A, 7/85-5M, ebenfalls von Union Carbide, beschriebenen Produkte. Beide Prospekte werden durch Bezugnahme in vollem Umfang in diese Beschreibung aufgenommen.

Weitere geeignete Silikonenside, die im Rahmen der vorliegenden Erfindung verwendet werden können, sind z.B. SF-1188 (General Electric Company, Silicone Products Division, Rubber & Fluid Products Department, Waterford, NY 12186), Silwet L-7607, die Silikonglykole Q2-5309, Q2-5152, Q2-5852 und Q2-5853 der Dow Corning Corporation, Midland, MI, sowie Gemische davon und ähnliche Produkte.

Silikonenside mit der Formel (I) werden insbesondere in dem US-Patent 3,299,112 beschrieben, das durch Bezugnahme in vollem Umfang in diese Beschreibung aufgenommen wird. Ein besonders bevorzugtes Silikonensid hat die Formel $\text{Me}_3\text{SiO}[\text{MeO}(\text{C}_2\text{H}_4\text{O})_7\text{C}_5\text{H}_8\text{SiMeO}]\text{SiMe}_3$, worin Me = Methyl ist.

Geeignete Silikonenside b) sind auch Silikonglykole, z.B. der allgemeinen Formel (II):



wobei Me im folgenden einen Methylrest bezeichnet, R eine zweiwertige Alkylengruppe mit 2 bis 6 Kohlenstoffatomen wie Ethylen, Trimethylen, Tetramethylen oder Hexamethylen, vorzugsweise Trimethylen ist, m eine ganze Zahl von 3-24 ist und Z Wasserstoff, ein $\text{C}_1\text{-C}_3$ - Alkylrest oder eine Acylgruppe mit 2 bis 4 Kohlenstoffatomen, vorzugsweise eine Acetoxygruppe ist.

Die oben beschriebenen Silikonglykole sind in der Fachwelt bekannt und können z.B. durch Kupplung des entsprechenden Glykols, welches eine Allyl-Endgruppe

WO 02/07515

PCT/EP01/08125

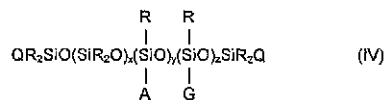
6

aufweist, an eine Bis-Siloxanstruktur mit einem Wasserstoffatom am zentralen Siliziumatom hergestellt werden, wobei sich die Bis-Siloxanstruktur wie folgt darstellen läßt (worin Me=Methyl ist):



Im allgemeinen erfolgt diese Kupplung in Anwesenheit eines Platinkatalysators. In der Fachwelt ist bekannt, daß bei solchen Kupplungsreaktionen ein Teil des Glykols mit der Allyl-Endgruppe nicht umgesetzt wird und im Silikonglykol-Endprodukt als Verunreinigung verbleibt. Auch herbizide Mittel, die solche Verunreinigungen enthalten sind von der vorliegenden Erfindung umfaßt.

Silikonglykol-Silikonalkan-Terpolymere eignen sich ebenfalls als erfindungsgemäß enthaltene Silikontenside b). Diese Verbindungen lassen sich z.B. durch die folgende allgemeine Formel (IV) darstellen:



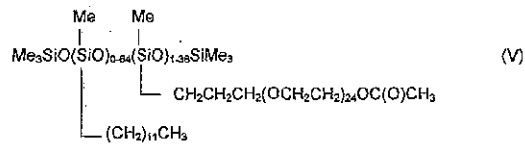
,worin R gleiche oder voneinander verschiedene C₁-C₆-Alkylreste sind, A ein C₇-C₃₀-Alkylrest ist, G eine Glykoleinheit mit der Formel -R'(OCH₂CH₂)_mOZ darstellt, wobei R' eine zweiwertige C₁-C₆-Alkylengruppe und Z Wasserstoff, ein C₁-C₃-Alkylrest oder eine C₂-C₄-Acylgruppe ist, und m eine ganze Zahl von 8-100 ist; Q gleich oder voneinander verschieden ausgewählt sind aus den Bedeutungen für den genannten Alkylrest A, die genannte Glykoleinheit G und den genannten Alkylrest R; x für eine ganze Zahl von 0 bis 100, y für eine ganze Zahl von 0 bis 25 und z für eine ganze Zahl von 0 bis 50 steht und die Summe x+y+z ≥ 1 ist.

WO 02/07515

PCT/EP01/08125

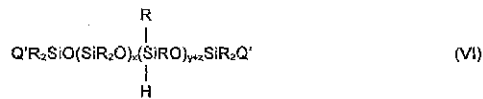
7

Ein besonders bevorzugtes Silikonglykol-Silikonalken-Terpolymer der Formel (IV), das sich für die vorliegende Erfindung als Silikontensid eignet, hat folgende allgemeine Formel (V):



worin Me einen Methylrest bezeichnet.

Das oben beschriebene Silikonglykol-Silikonalken-Terpolymer läßt sich mit Methoden, die in der Fachwelt gut bekannt sind, herstellen. Beispielsweise kann das entsprechende Glykol, welches eine Allyl-Endgruppe aufweist, mit einem α -Alken zu einem SiH-funktionellen Siloxan gekoppelt werden, welches die folgende allgemeine Formel (VI) aufweist:



worin R, x, y und z die vorstehend in Formel (IV) angegebene Bedeutung haben und Q' gleich oder voneinander verschieden Wasserstoff sind oder die für R angegebenen Bedeutungen haben.

Zur Herstellung des oben beschriebenen, besonders bevorzugten Silikonglykol-Silikonalken-Terpolymer werden 0,77 Mol α -Dodecen und 1,90 Mol eines Glykols mit Allyl-Endgruppe der Formel $\text{CH}_2=\text{CHCH}_2(\text{OCH}_2\text{CH}_2)_{24}\text{OC(O)CH}_3$ umgesetzt mit 1 Mol eines SiH-funktionellen Siloxans mit der folgenden allgemeinen Formel (VII)

WO 02/07515

PCT/EP01/08125

8



worin R=H, C₁-C₈-Alkyl, C₁-C₆-Hydroxyalkyl ist, um 1 Mol des Terpolymers zu erhalten. Die Kupplung erfolgt in Anwesenheit eines Platinkatalysators bei Temperaturen in einem Bereich von ca. 20°C bis ca. 150°C. Die Reaktion wird bevorzugt in einem Lösungsmittel wie Toluol oder Isopropanol durchgeführt.

Weiterhin bevorzugte Silikontenside b) sind Polyalkylsiloxane z.B. vom Typ der Verbindungen der Formel (VII) wie die Tegopren[®]-Marken von Goldschmidt und die E[®] und SE[®]-Marken von Wacker, sowie die Rhodorsil[®]- und Silcolapse[®]-Marken von Rhodia und die Bevaloid[®]-Marken von Dow Corning.

Unter einem Humectant im Sinne der vorliegenden Erfindung wird eine Verbindung verstanden, welche in der Lage ist Wasser physikalisch aufzunehmen und/oder Wasser zu speichern. Bevorzugte Humectants sind z.B. hydroroskopische Verbindungen.

Als Humectant c) können in den erfindungsgemäßen herbiziden Mitteln z.B. folgende Stoffe enthalten sein:

Mg SO₄, mehrwertige Alkohole wie Ethylenglykol, Propylenglykol, Butandiol, Glycerin und Pentaerythrid, sowie deren Ether und Ester, z.B. Ethylen, Glykolether, Propylenglykolether oder Glycerinester;

Polyalkylenglykole wie Polyethylenglykole (vorzugsweise mit einem Molekulargewicht von 500 – 60.000), Polypropylenglykole (vorzugsweise mit einem Molekulargewicht von 600 – 75.000) und Ethylenoxid (EO) – Propylenoxid (PO) – Mischpolymerisate z.B. mit EO-PO-, EO-PO-EO- oder PO-EO-PO-Einheiten;

Zucker wie Hexosen, Pentosen, Molasse, Alkylpolysaccharide und Xanthane, z.B. die Maltitol[®]-Marken von Salim Oleo Chemicals wie Maltitol[®]75; Gelatine; Cellulosederivate wie wasserlösliche Ligninsulfonate oder Hydroxycellulosen; Zitronensäure und Zitronensäurederivate wie Zitronensäuresalze, z.B. Alkali-

WO 02/07515

PCT/EP01/08125

9

Erdalkali- oder Ammoniumzitroneisäuresalze wie Na-Citrat; Milchsäure und Milchsäurederivate wie Milchsäuresalze, z.B. Alkali-, Erdalkali- oder Ammoniummilchsäuresalze wie Na-Lactat, z.B. in Form ihrer Racemate (DL) oder der einzelnen optischen Isomere, z.B. D-Na-Lactat und L-Na-Lactat; Weinsäure und Weinsäurederivate wie Weinsäuresalze, z.B. Alkali-, Erdalkali- oder Ammoniumweinsäuresalze wie Na-Tartrat, z.B. in Form ihrer Racemate (Traubensäure) oder der einzelnen optischen Isomere, z.B. (+)-Na-Tartrat und (-)-Na-Tartrat; Asparaginsäure und Asparaginsäurederivate wie Asparaginsäuresalze, z.B. Alkali-, Erdalkali- oder Ammoniumasparaginsäuresalze wie Na-Asparagat, z.B. in Form ihrer Racemate (DL) oder der einzelnen optischen Isomere, z.B. D-Na-Asparagat und L-Na-Asparagat; Succinate wie die Triton[®]-Marken von Rohm und Haas; Polyvinylverbindungen wie modifiziertes Polyvinylpyrrolidon wie die Luviskol[®]-Marken von BASF und die Agrimer[®]-Marken von ISP oder die derivatisierten Polyvinylacetate wie die Mowilith[®]-Marken von Clariant oder die Polyvinylbutyrate wie die Lutonal[®]-Marken von der BASF, die Vinnapas[®]- und die Pioloform[®]-Marken von Wacker oder die modifizierten Polyvinylalkohole wie die Mowiol[®]-Marken von Clariant. Bevorzugte Humectants sind mehrwertige Alkohole wie Ethylenglykol oder Propylenglykol sowie Milchsäure und Milchsäurederivate wie Milchsäuresalze, z.B. Alkali-, Erdalkali- oder Ammoniummilchsäuresalze wie Na-Lactat, z.B. in Form ihrer Racemate (DL) oder der einzelnen optischen Isomere, z.B. D-Na-Lactat und L-Na-Lactat.

Üblicherweise enthalten die erfindungsgemäßen herbiziden Mittel

- a) 0,0001 bis 99 Gew.-%, vorzugsweise 0,1 bis 95 Gew.-%, eines oder mehrerer gräseraktiver Sulfonamide,
- b) 0,1 bis 97 Gew.-% eines oder mehrerer Silikontenside, und
- c) 0,1 bis 99 Gew.-% eines oder mehrerer Humectants.

Die erfindungsgemäßen herbiziden Mittel zeigen ausgezeichnete herbizide Wirkung. Aufgrund der verbesserten Kontrolle der Schädpflanzen durch die erfindungsgemäßen herbiziden Mittel wird es möglich, die Aufwandmenge zu

WO 02/07515

PCT/EP01/08125

10

senken und/oder die Sicherheitsmarge zu erhöhen. Beides ist sowohl ökonomisch als auch ökologisch sinnvoll.

In bevorzugter Ausführungsform kennzeichnen sich erfindungsgemäße herbizide Mittel dadurch, daß sie einen synergistisch wirksamen Gehalt einer Kombination der Herbizide a) mit Tensiden b) und Humectants c) aufweisen. Dabei ist vor allem hervorzuheben, daß selbst in Kombinationen mit Aufwandmengen oder Gewichtsverhältnissen von a) : b) : c) bei denen ein Synergismus nicht in jedem Falle ohne weiteres nachzuweisen ist – etwa weil die Einzelverbindungen üblicherweise in der Kombination in sehr unterschiedlichen Aufwandmengen eingesetzt werden oder auch weil die Kontrolle der Schadpflanzen bereits durch die Einzelverbindungen sehr gut ist – den herbiziden Mitteln der Erfindung in der Regel eine synergistische Wirkung inhärent ist.

Die Herstellung der erfindungsgemäßen herbiziden Mittel erfolgt durch übliche Verfahren, z.B. Mahlen, Mischen, Lösen oder Dispergieren der Einzelkomponenten.

Die Komponenten a), b) und c) der erfindungsgemäßen herbiziden Mittel können zusammen in einer Fertigformulierung enthalten sein, die dann in üblicher Weise, z.B. im Form einer Spritzbrühe appliziert werden kann oder sie können separat formuliert werden und z.B. im Tank-Misch-Verfahren oder nacheinander appliziert werden. Wenn die Komponenten separat formuliert werden, können die Komponenten a), b) und c) z.B. jeweils einzeln formuliert werden oder die Komponenten a) und b), a) und c) oder b) und c) können gemeinsam formuliert werden und die jeweilige Drittkomponente wird separat formuliert.

Die erfindungsgemäßen herbiziden Mittel können auf verschiedene Art formuliert werden, je nachdem welche biologischen und/oder chemisch-physikalischen Parameter vorgegeben sind. Als Formulierungsmöglichkeiten kommen beispielsweise in Frage: Spritzpulver (WP), wasserlösliche Pulver (SP), wasserlösliche Konzentrate, emulgierbare Konzentrate (EC), Emulsionen (EW), wie

WO 02/07515

PCT/EP01/08125

11

Öl-in-Wasser- und Wasser-in-Öl-Emulsionen, versprühbare Lösungen, Suspensionskonzentrate (SC), Dispersionen auf Öl- oder Wasserbasis, ölmischbare Lösungen, Kapselsuspensionen (CS), Stäubemittel (DP), Beizmittel, Granulate für die Streu- und Bodenapplikation, Granulate (GR) in Form von Mikro-, Sprüh-, Aufzugs- und Adsorptionsgranulaten, wasserdispersierbare Granulate (WG), wasserlösliche Granulate (SG), ULV-Formulierungen, Mikrokapeln und Wachse. Diese einzelnen Formulierungstypen sind im Prinzip bekannt und werden beispielsweise beschrieben in: Winnacker-Küchler, "Chemische Technologie", Band 7, C. Hauser Verlag München, 4. Aufl. 1986, Wade van Valkenburg, "Pesticide Formulations", Marcel Dekker, N.Y., 1973; K. Martens, "Spray Drying" Handbook, 3rd Ed. 1979, G. Goodwin Ltd. London.

Die notwendigen Formulierungshilfsmittel wie Inertmaterialien, Tenside, Lösungsmittel und weitere Zusatzstoffe sind ebenfalls bekannt und werden beispielsweise beschrieben in: Watkins, "Handbook of Insecticide Dust Diluents and Carriers", 2nd Ed., Darland Books, Caldwell N.J., H.v. Oiphen, "Introduction to Clay Colloid Chemistry", 2nd Ed., J. Wiley & Sons, N.Y.; C. Marsden, "Solvents Guide", 2nd Ed., Interscience, N.Y. 1963; McCutcheon's "Detergents and Emulsifiers Annual", MC Publ. Corp., Ridgewood N.J.; Sisley and Wood, "Encyclopedia of Surface Active Agents", Chem. Publ. Co. Inc., N.Y. 1964; Schönfeldt, "Grenzflächenaktive Äthylenoxidaddukte", Wiss. Verlagsgesell., Stuttgart 1976; Winnacker-Küchler, "Chemische Technologie", Band 7, C. Hauser Verlag München, 4. Aufl. 1986.

Auf der Basis dieser Formulierungen lassen sich auch Kombinationen mit anderen agrochemischen Wirkstoffen wie Insektiziden, Akariziden, Herbiziden, Fungiziden, Safenem, Düngemitteln und/oder Wachstumsregulatoren herstellen, z.B. in Form einer Fertigformulierung oder als Tankmix.

Spritzpulver sind in Wasser gleichmäßig dispergierbare Präparate, die neben dem Herbizid a) und / oder Tensid b) und / oder Humectant c) noch Verdünnungs- oder

WO 02/07515

PCT/EP01/08125

12

Inertstoffe und gegebenenfalls noch andere von den Silikontensiden b) verschiedene Tenside ionischer und/oder nichtionischer Art (Netzmittel, Dispergiemittel) z.B. polyoxyethylierte Alkylphenole, polyoxethylierte Fettalkohole, polyoxethylierte Fettamine, Fettalkoholpolyglykolethersulfate, Alkansulfonate, Alkylbenzolsulfonate, ligninsulfonsaures Natrium, 2,2'-dinaphthylmethan-6,6'-disulfonsaures Natrium, dibutylnaphthalin-sulfonsaures Natrium oder auch oleoymethyltaurinsaures Natrium enthalten. Zur Herstellung der Spritzpulver werden die Herbizide a) und/oder Tenside b) und/oder Humectants c) beispielsweise in üblichen Apparaturen wie Hammernmühlen, Gebläsemühlen und Luftstrahlmühlen feingemahlen und gleichzeitig oder anschließend mit den Formulierungshilfsmitteln vermischt.

Emulgierbare Konzentrate werden durch Auflösen des Herbizids a) und/oder Tensids b) und/oder Humectants c) in einem organischen Lösungsmittel z.B. Butanol, Cyclohexanon, Dimethylformamid, Xylol oder auch höhersiedenden Aromaten oder Kohlenwasserstoffen oder Mischungen der organischen Lösungsmittel unter Zusatz von einem oder mehreren Tensiden ionischer und/oder nichtionischer Art (Emulgatoren) hergestellt. Als Emulgatoren können beispielsweise verwendet werden: Alkylarylsulfonsaure Calcium-Salze wie Ca-Dodecylbenzolsulfonat oder nichtionische Emulgatoren wie Fettsäurepolyglykolester, Alkylarylpolyglykolether, Fettalkoholpolyglykolether, Propylenoxid-Ethylenoxid-Kondensationsprodukte, Alkylpolyether, Sorbitanester wie z.B. Sorbitanfettsäureester oder Polyoxethylensorbitanester wie z.B. Polyoxethylensorbitanfettsäureester.

Stäubemittel erhält man durch Vermahlen des Herbizids a) und/oder Tensids b) und/oder Humectants c) mit fein verteilten festen Stoffen, z.B. Talkum, natürlichen Tonen, wie Kaolin, Bentonit und Pyrophyllit, oder Diatomeenerde.

Suspensionskonzentrate können auf Wasser- oder Ölbasis sein. Sie können beispielsweise durch Naß-Vermahlung mittels handelsüblicher Perlmühlen und

WO 02/07515

PCT/EP01/08125

13

gegebenenfalls Zusatz von den Silikontensiden b) verschiedenen Tensiden, wie sie z.B. oben bei den anderen Formulierungstypen bereits aufgeführt sind, hergestellt werden.

Emulsionen, z.B. Öl-in-Wasser-Emulsionen (EW), lassen sich beispielsweise mittels Rührern, Kolloidmühlen und/oder statischen Mischern unter Verwendung von wässrigen organischen Lösungsmitteln und gegebenenfalls von den Silikontensiden b) verschiedenen Tensiden, wie sie z.B. oben bei den anderen Formulierungstypen bereits aufgeführt sind, herstellen.

Granulate können entweder durch Verdüsen des Herbizids a) und/oder Tensids b) und/oder Humectants c) auf adsorptionsfähiges, granuliertes Inertmaterial hergestellt werden oder durch Aufbringen von Wirkstoffkonzentraten mittels Klebemitteln, z.B. Polyvinylalkohol, polyacrylsaurem Natrium oder auch Mineralölen, auf die Oberfläche von Trägerstoffen wie Sand, Kaolinite oder von granuliertem Inertmaterial. Auch können geeignete Herbizide a) und/oder Tensids b) und/oder Humectants c) in der für die Herstellung von Düngemittelgranulaten üblichen Weise - gewünschtenfalls in Mischung mit Düngemitteln - granuliert werden.

Wasserdispersierbare Granulate werden in der Regel nach den üblichen Verfahren wie Sprühtrocknung, Wirbelbett-Granulierung, Teller-Granulierung, Mischung mit Hochgeschwindigkeitsmischern und Extrusion ohne festes Inertmaterial hergestellt. Zur Herstellung von Teller-, Fließbett-, Extruder- und Sprühgranulate siehe z.B. Verfahren in "Spray-Drying Handbook" 3rd ed. 1979, G. Goodwin Ltd., London; J.E. Browning, "Agglomeration", Chemical and Engineering 1967, Seiten 147 ff; "Perry's Chemical Engineer's Handbook", 5th Ed., McGraw-Hill, New York 1973, S. 8-57.

Für weitere Einzelheiten zur Formulierung von Pflanzenschutzmitteln siehe z.B. G.C. Kingman, "Weed Control as a Science", John Wiley and Sons, Inc., New York, 1981, Seiten 81-96 und J.D. Freyer, S.A. Evans, "Weed Control Handbook", 5th Ed., Blackwell Scientific Publications, Oxford, 1988, Seiten 101-103.

WO 02/07515

PCT/EP01/08125

14

Daneben enthalten die genannten Wirkstoffformulierungen gegebenenfalls die jeweils üblichen Zusatzstoffe wie Haft-, Netz-, Dispergier-, Emulgier-, Penetrations-, Konservierungs-, Frostschutz- und Lösungsmittel, Füll-, Träger- und Farbstoffe, Entschäumer, Verdunstungshemmer und den pH-Wert und die Viskosität beeinflussende Mittel.

Der Einsatz der erfindungsgemäßen herbiziden Mittel kann im Vor- oder im Nachaufverfahren erfolgen, z. B. durch Spritzung. Durch den Einsatz der erfindungsgemäßen herbiziden Mittel kann der zur Unkrautbekämpfung notwendige Präparateaufwand wesentlich reduziert werden.

Die erfindungsgemäß zu verwendenden Herbizide a) werden in der Regel zusammen mit dem bzw. den Tensiden b) und Humectants c) oder hintereinander ausgebracht, vorzugsweise in Form einer Spritzbrühe, welche die Herbizide a), die Tenside b) und die Humectants c) in wirksamen Mengen und gegebenenfalls weitere übliche Hilfsmittel enthält. Die Spritzbrühe wird bevorzugt auf Basis von Wasser und / oder einem Öl, z. B. einem hochsiedenden Kohlenwasserstoff wie Kerosin oder Paraffin hergestellt. Dabei können die erfindungsgemäßen herbiziden Mittel als Tankmischung oder über eine „Fertig-Formulierung“ realisiert werden.

In Spritzpulvern beträgt die Wirkstoffkonzentration z.B. etwa 10 bis 90 Gew.-%, der Rest zu 100 Gew.-% besteht aus üblichen Formulierungsbestandteilen. Bei emulgierbaren Konzentraten kann die Wirkstoffkonzentration etwa 1 bis 90, vorzugsweise 5 bis 80 Gew.-% betragen. Staubförmige Formulierungen enthalten 1 bis 30 Gew.-% Wirkstoff, vorzugsweise meistens 5 bis 20 Gew.-% an Wirkstoff, versprühbare Lösungen enthalten etwa 0,05 bis 80, vorzugsweise 2 bis 50 Gew.-% Wirkstoff. Bei wasserdispergierbaren Granulaten hängt der Wirkstoffgehalt zum Teil davon ab, ob die wirksame Verbindung flüssig oder fest vorliegt und welche Granulierhilfsmittel, Füllstoffe usw. verwendet werden. Bei den in Wasser dispergierbaren Granulaten liegt der Gehalt an Wirkstoff beispielsweise zwischen 1 und 95 Gew.-%, vorzugsweise zwischen 10 und 80 Gew.-%.

WO 02/07515

PCT/EP01/08125

15

Der Anteil an Tensid b) in konzentrierten Formulierungen kann naturgemäß nicht beliebig erhöht werden, ohne die Stabilität der Formulierung zu beeinträchtigen. In den konzentrierten Formulierungen ist das Gewichtsverhältnis Herbizid a): Tensid b) im allgemeinen von 1000:1 bis 1:10000, vorzugsweise 200:1 bis 1:200; das Gewichtsverhältnis Herbizid a): Humectant c) ist im allgemeinen von 1000:1 bis 1:10000, vorzugsweise 200:1 bis 1:200; und das Gewichtsverhältnis Tensid b) : Humectant c) ist im allgemeinen 1000:1 bis 1:1000, vorzugsweise 200:1 bis 1:200.

Bei der Applikation ist das Gewichtsverhältnis Herbizid a): Tensid b) im allgemeinen im Bereich 1000:1 bis 1:100.000, insbesondere 200:1 bis 1:1000 in Abhängigkeit von der Wirksamkeit des jeweiligen Herbizids. Das Gewichtsverhältnis Herbizid a): Humectant c) ist bei der Applikation im allgemeinen im Bereich 1000:1 bis 1:100000, insbesondere 200:1 bis 1:200 in Abhängigkeit von der Wirksamkeit des jeweiligen Herbizids. Das Gewichtsverhältnis Tensid b): Humectant c) ist bei der Applikation im allgemeinen im Bereich von 1000:1 bis 1:1000, vorzugsweise 200:1 bis 1:200.

Bei der Applikation ist die Konzentration an Herbizid a) im allgemeinen bei 0,0001 bis 20 Gew.-%, vorzugsweise bei 0,01 bis 3 Gew.-% in dem applizierten Mittel, z.B. der Spritzbrühe bei einer Aufwandmenge von 5 bis 4000 l/ha, vorzugsweise 100 bis 600 l/ha. Die Konzentration an Tensid b) ist im allgemeinen bei 0,001 bis 5 Gew.-%, vorzugsweise 0,1 bis 2,0 Gew.-%, insbesondere 0,1 bis 0,5 Gew.-% in dem applizierten Mittel, z.B. der Spritzbrühe bei einer Aufwandmenge von 5 bis 4000 l/ha, vorzugsweise 100 bis 600 l/ha. Die Konzentration an Humectant c) ist im allgemeinen bei 0,001 bis 20 Gew.-%, vorzugsweise bei 0,01 bis 5 Gew.-% Humectant c) in dem applizierten Mittel, z.B. der Spritzbrühe bei einer Aufwandmenge von 5 bis 4000 l/ha, vorzugsweise 100 bis 600 l/ha.

Die erfindungsgemäßen herbiziden Mittel können neben den Tensiden b) auch noch weitere Tenside ionischer und nichtionischer Art enthalten, wie Tenside auf Aromatenbasis, z.B. oberflächenaktive mit einer oder mehreren Alkylgruppen

WO 02/07515

PCT/EP01/08125

16

substituierte und nachfolgend derivatisierte Benzole oder Phenole, oder Tenside auf nichtaromatischer Basis, z.B. auf Heterocyclen-, Olefin-, Aliphaten- oder Cycloaliphatenbasis, beispielsweise oberflächenaktive mit einer oder mehreren Alkylgruppen substituierte und nachfolgend derivatisierte Pyridin-, Pyrimidin-, Triazin-, Pyrol-, Pyrrolidin-, Furan-, Thiophen-, Benzoxazol-, Benzthiazol- und Triazolverbindungen.

Beispiele für aromatische Tenside sind:

- 1) Phenole, Phenyl-(C₁-C₄)alkyl-ether oder (poly)alkoxylierte Phenole [= Phenol-(poly)alkylenglykoether], beispielsweise mit 1 bis 50 Alkylendioxy-Einheiten im (Poly)alkylendioxyteil, wobei der Alkylenteil vorzugsweise jeweils 1 bis 4 C-Atome aufweist, vorzugsweise mit 3 bis 10 mol Alkylendioxy umgesetzttes Phenol,
- 2) (Poly)alkylphenole oder (Poly)alkylphenolalkoxylate [= Polyalkylphenol-(poly)alkylenglykoether], beispielsweise mit 1 bis 12 C-Atomen pro Alkylrest und 1 bis 150 Alkylendioxy-Einheiten im Polyalkylendioxyteil, vorzugsweise mit 1 bis 50 mol Ethylendioxy umgesetzttes Tri-n-butylphenol oder Triisobutylphenol,
- 3) Polyarylphenole oder Polyarylphenolalkoxylate [= Polyarylphenol-(poly)alkylenglykoether], beispielsweise Tristyrylphenolpolyalkylenglykoether mit 1 bis 150 Alkylendioxy-Einheiten im Polyalkylendioxyteil, vorzugsweise mit 1 bis 50 mol Ethylendioxy umgesetzttes Tristyrylphenol,
- 4) Verbindungen, die formal die Umsetzungsprodukte der unter 1) bis 3) beschriebenen Moleküle mit Schwefelsäure oder Phosphorsäure darstellen und deren mit geeigneten Basen neutralisierte Salze, beispielsweise der saure Phosphorsäureester des dreifach ethoxylierten Phenols, der saure Phosphorsäureester eines mit 9 mol Ethylendioxy umgesetztten Nonylphenols und der mit Triethanolamin neutralisierte Phosphorsäureester des Reaktionsproduktes von 20 mol Ethylendioxy und 1 mol Tristyrylphenol, sowie
- 5) saure und mit geeigneten Basen neutralisierte (Poly)alkyl- und (Poly)arylbenzolsulfonate, beispielsweise mit 1 bis 12 C-Atomen pro Alkylrest bzw. mit bis zu 3 Styrolinheiten im Polyarylrest, vorzugsweise (lineare)

WO 02/07515

PCT/EP01/08125

17

Dodecylbenzolsulfonsäure und deren öl-lösliche Salze wie beispielsweise das Isopropylammoniumsalz der Dodecylbenzolsulfonsäure.

Bei den Alkylenoxy-einheiten sind Ethylenoxy-, Propylenoxy- und Butylenoxy-einheiten, insbesondere Ethylenoxyeinheiten bevorzugt.

Bevorzugte Tenside aus der Gruppe der Tenside auf Aromatenbasis sind insbesondere beispielsweise mit 4 bis 10 mol Ethylenoxid umgesetztes Phenol, kommerziell beispielsweise in Form der Agriso[®]-Marken (Akros) erhältlich, mit 4 bis 50 mol Ethylenoxid umgesetztes Triisobutylphenol, kommerziell beispielsweise in Form der Sapogena[®]-Marken (Clariant) erhältlich, mit 4 bis 50 mol Ethylenoxid umgesetztes Nonylphenol, kommerziell beispielsweise in Form der Arkopal[®]-Marken (Clariant) erhältlich, mit 4 bis 150 mol Ethylenoxid umgesetztes Tristyrylphenol, beispielsweise Soprophor[®]CY8 (Rhodia) und saures (lineares) Dodecylbenzolsulfonat, kommerziell beispielsweise in Form der Marlon[®]-Marken (Hüls) erhältlich.

Beispiele für nichtaromatische Tenside sind nachfolgend aufgeführt, worin EO=Ethylenoxid-Einheiten, PO=Propylenoxid-Einheiten und BO=Butylenoxid-Einheiten bedeutet:

- α.1) Fettalkohole mit 10 – 24 Kohlenstoffatomen mit 0-60 EO und/oder 0-20 PO und/oder 0-15 BO in beliebiger Reihenfolge. Die terminalen Hydroxygruppen dieser Verbindungen können durch einen Alkyl-, Cycloalkyl- oder Acylrest mit 1-24 Kohlenstoffatomen endgruppenverschlossen sein. Beispiele für derartige Verbindungen sind: Genapol[®]C-, L-, O-, T-, UD-, UDD-, X-Marken von Clariant, Plurafac[®]- und Lutensol[®]A-, AT-, ON-, TO-Marken von BASF, Marlipa[®]24- und O13 Marken von Condea, Dehypon[®]-Marken von Henkel, Ethylan[®]-Marken von Akzo-Nobel wie Ethylan CD 120 oder Synperonic[®]-Marken von Unichem, z.B. Synperonic[®] A7.

- α.2) Anionische Derivate der unter α.1) beschriebenen Produkte in Form von Ethercarboxylaten, Sulfonaten, Sulfaten und Phosphaten und deren anorganischen (z.B. Alkali und Erdalkali) und organischen Salzen (z.B. auf Amin- oder Alkanolaminbasis) wie Genapol[®]LRO, Sandopan[®]-Marken, Hostaphat/Hordaphos[®]-Marken von Clariant.
Copolymere bestehend aus EO, PO und/oder BO Einheiten wie z.B. Blockcopolymere wie die Pluronic[®]-Marken von der BASF und die Synperonic[®]-Marken von Uniquema mit einem Molekulargewicht von 400 bis 10⁶.
Alkylenoxydaddukte von C₁ – C₉ Alkoholen wie Atlox[®]5000 von Uniquema oder Hoe[®]-S3510 von Clariant.
Anionische Derivate der unter α.3) und α.4) beschriebenen Produkte in Form von Ethercarboxylaten, Sulfonaten, Sulfaten und Phosphaten und deren anorganischen (z.B. Alkali und Erdalkali) und organischen Salzen (z.B. auf Amin- oder Alkanolaminbasis).
- α.3) Fettsäure- und Triglyceridalkoxylate wie die Serdox[®]NOG-Marken von Condea oder die Emulsogen[®]-Marken von Clariant, Salze von aliphatischen, cycloaliphatischen und olefinischen Carbonsäuren und Polycarbonsäuren, sowie Alpha-Sulfofettsäureester wie von Henkel erhältlich.
- α.4) Fettsäureamidalkoxylate wie die Comperlan[®]-Marken von Henkel oder die Aman[®]-Marken von Rhodia.
Alkylenoxydaddukte von Alkindiolen wie die Surfynol[®]-Marken von Air Products. Zuckerderivate wie Amino- und Amidozucker von Clariant, Glukitole von Clariant, Alkylpolyglycoside in Form der APG[®]-Marken von Henkel oder wie Sorbitanester in Form der Span[®]- oder Tween[®]-Marken von Uniquema oder Cyclodextrinester oder -ether von Wacker.

WO 02/07515

PCT/EP01/08125

19

- α.5) Oberflächenaktive Cellulose- und Algin-, Pektin- und Guarderivate wie die Tylose[®]-Marken von Clariant, die Manutex[®]-Marken von Kelco und Guarderivate von Cesalpina.
Alkylenoxydaddukte auf Polyolbasis wie Polyglykol[®]-Marken von Clariant.
Grenzflächenaktive Polyglyceride und deren Derivate von Clariant.
- α.6) Sulfosuccinate, Alkansulfonate, Paraffin- und Olefinsulfonate wie Netzer IS[®], Hoe[®]S1728, Hostapur[®]OS, Hostapur[®]SAS von Clariant, Triton[®]GR7ME und GR5 von Union Carbide, Empimin[®]-Marken von Albright und Wilson, Marlon[®]-PS65 von Condea.
- α.7) Sulfosuccinamate wie die Aerosol[®]-Marken von Cytec oder die Empimin[®]-Marken von Albright und Wilson.
- α.8) Alkylenoxydaddukte von Fettaminen, quartäre Ammonium-Verbindungen mit 8 bis 22 Kohlenstoffatomen (C₈-C₂₂) wie z.B. die Genamin[®]C, L, O, T-Marken von Clariant.
- α.9) Oberflächenaktive, zwitterionische Verbindungen wie Tauride, Betaine und Sulfobetaine in Form von Tegotain[®]-Marken von Goldschmidt, Hostapon[®]T- und Arkopon[®]T-Marken von Clariant.
- α.10) Per- oder polyfluorierte oberflächenaktive Verbindungen wie Fluowet[®]-Marken von Clariant, die Bayowet[®]-Marken von Bayer, die Zonyl[®]-Marken von DuPont und Produkte dieser Art von Daikin und Asahi Glass.
- α.11) Grenzflächenaktive Sulfonamide z.B. von Bayer.
- α.12) Grenzflächenaktive Polyacryl- und -methacrylderivate wie die Sokalan[®]-Marken von der BASF.

WO 02/07515

PCT/EP01/08125

20

- α.13) Oberflächenaktive Polyamide wie modifizierte Gelatine oder derivatisierte Polyasparginsäure von Bayer und deren Derivate.
- α.14) Oberflächenaktive Polymere auf Basis von Maleinsäureanhydrid und/oder Umsetzungsprodukten von Maleinsäureanhydrid, sowie Maleinsäureanhydrid und/oder Umsetzungsprodukte von Maleinsäureanhydrid beinhaltende Copolymere wie die Agrimer®-VEMA-Marken von ISP.
- α.15) Oberflächenaktive Derivate von Montan-, Polyethylen-, und Polypropylenwachsen wie die Hoechst®-wachse oder die Licowet®-Marken von Clariant.
- α.16) Oberflächenaktive Phosphonate und Phosphinate wie Fluowet®-PL von Clariant.
- α.17) Poly- oder perhalogenierte Tenside wie beispielsweise Emulsogen®-1557 von Clariant.

Die in den erfindungsgemäßen herbiziden Mitteln optional enthaltenen von den Tensiden b) verschiedenen Tenside sind vorzugsweise vom Typ der C₈-C₂₀-Alkylpolyglykoethersulfate, insbesondere C₁₀-C₁₈-Alkylpolyglykoethersulfate, die vorzugsweise in Form ihrer Salze, z.B. Alkalisalze, wie Natrium- oder Kaliumsalze, und/oder Ammoniumsalze, aber auch als Erdalkalisalze wie Magnesiumsalze verwendet werden, wobei vorzugsweise 2 bis 5 Ethylenoxyeinheiten im Polyglykolteil enthalten sind. Besonders bevorzugt ist z.B. C₁₂/C₁₄-Fettalkoholdiglykoethersulfat-Natrium (Handelsname z.B. Genapol® LRO, Clariant GmbH).

Vorzugsweise enthalten die erfindungsgemäßen herbiziden Mittel neben den Komponenten a), b) und c) noch Wasser und gegebenenfalls organische Lösungsmittel und werden in Form einer wäßrigen konzentrierten Dispersion oder

WO 02/07515

PCT/EP01/08125

21

Emulsion formuliert oder als Tankmix in Form einer verdünnten Dispersion, Emulsion oder Lösung mit einem Verdünnungsgrad bis zu dem der gebrauchsfertigen Spritzbrühe hergestellt. Besonders bevorzugt ist ein als Tankmix hergestelltes herbizides Mittel, das zur Anwendung die bevorzugten Mengen an Herbizid a), Tensid b) und Humectant c) enthält.

Auch Mischungen oder Mischungsformulierungen mit anderen Wirkstoffen, wie z.B. Insektiziden, Akariziden, Herbiziden, Fungiziden, Safenern, Düngemitteln und/oder Wachstumsregulatoren sind gegebenenfalls möglich.

Zur Anwendung werden in handelsüblicher Form vorliegende konzentrierte Formulierungen gegebenenfalls in üblicher Weise verdünnt, Spritzpulver, emulgierbare Konzentrate, Dispersionen und wasserdispersierbare Granulate z.B. mittels Wasser. Staubbörmige Zubereitungen, Sprüh- und Absorptionsgranulate, versprühbare Lösungen sowie als Tankmix hergestellte Spritzbrühen werden vor der Anwendung üblicherweise nicht mehr mit weiteren inerten Stoffen verdünnt. Allerdings kann es vorteilhaft oder notwendig sein, den Spritzbrühen weitere Mengen an Tensiden b), Humectant c) und/oder andere übliche Hilfsmittel, insbesondere selbstemulgierende Öle oder Paraffinöle zuzugeben.

Mit den äußeren Bedingungen wie Temperatur, Feuchtigkeit, Art des verwendeten Herbizids, variiert die erforderliche Aufwandmenge der Herbizide a). Sie kann innerhalb weiter Grenzen schwanken, z.B. zwischen 0,001 und 10 kg/ha oder mehr Aktivsubstanz, vorzugsweise liegt sie jedoch zwischen 0,005 und 5 kg/ha.

Die erfindungsgemäßen herbiziden Mittel, weisen eine ausgezeichnete herbizide Wirksamkeit gegen ein breites Spektrum wirtschaftlich wichtiger mono- und dikotyler Schadpflanzen auf. Auch schwer bekämpfbare perennierende Unkräuter, die aus Rhizomen, Wurzelstöcken oder anderen Dauerorganen austreiben, werden gut erfaßt. Dabei ist es gleichgültig, ob die Substanzen im Vorsaats-, Vorauflauf- oder Nachauflaufverfahren ausgebracht werden. Im einzelnen seien beispielhaft einige

WO 02/07515

PCT/EP01/08125

22

Vertreter der mono- und dikotylen Unkrautflora genannt, die durch die erfindungsgemäßen herbiziden Mittel kontrolliert werden können, ohne daß durch die Nennung eine Beschränkung auf bestimmte Arten erfolgen soll.

Auf der Seite der monokotylen Unkrautarten werden z.B. Avena, Lolium, Alopecurus, Phalaris, Echinochloa, Digitaria, Setaria sowie Bromusarten wie Bromus catharticus, Bromus secalinus, Bromus erectus, Bromus tectorum und Bromus japonicus und Cyperusarten aus der annualen Gruppe und auf seiten der perennierenden Spezies Agropyron, Cynodon, Imperata sowie Sorghum und auch ausdauernde Cyperusarten gut erfaßt.

Bei dikotylen Unkrautarten erstreckt sich das Wirkungsspektrum auf Arten wie z.B. Galium, Viola, Veronica, Lamium, Stellaria, Amaranthus, Sinapis, Ipomoea, Matricaria, Abutilon und Sida auf der annualen Seite sowie Convolvulus, Cirsium, Rumex und Artemisia bei den perennierenden Unkräutern.

Unter den spezifischen Kulturbedingungen im Reis vorkommende Schadpflanzen wie z.B. Echinochloa, Sagittaria, Alisma, Eleocharis, Scirpus und Cyperus werden von den erfindungsgemäßen Mitteln ebenfalls hervorragend bekämpft.

Werden die erfindungsgemäßen herbiziden Mittel vor dem Keimen auf die Erdoberfläche appliziert, so wird entweder das Auflaufen der Unkrautkeimlinge vollständig verhindert oder die Unkräuter wachsen bis zum Keimblattstadium heran, stellen jedoch dann ihr Wachstum ein und sterben schließlich nach Ablauf von drei bis vier Wochen vollkommen ab.

Bei Applikation der erfindungsgemäßen herbiziden Mittel auf die grünen Pflanzenteile im Nachauflaufverfahren tritt ebenfalls sehr rasch nach der Behandlung ein drastischer Wachstumsstop ein und die Unkrautpflanzen bleiben in dem zum Applikationszeitpunkt vorhandenen Wachstumsstadium stehen oder sterben nach einer gewissen Zeit ganz ab, so daß auf diese Weise eine für die Kulturpflanzen schädliche Unkrautkonkurrenz sehr früh und nachhaltig beseitigt

WO 02/07515

PCT/EP01/08125

23

wird.

Obgleich die erfindungsgemäßen herbiziden Mittel eine ausgezeichnete herbizide Aktivität gegenüber mono- und dikotylen Unkräutern aufweisen, werden Kulturpflanzen wirtschaftlich bedeutender Kulturen z.B. zweikeimblättriger Kulturen wie Soja, Baumwolle, Raps, Zuckerrüben, insbesondere Soja, oder Gramineen-Kulturen wie Weizen, Gerste, Roggen, Reis oder Mais, nur unwesentlich oder gar nicht geschädigt. Die vorliegenden Verbindungen eignen sich aus diesen Gründen sehr gut zur selektiven Bekämpfung von unerwünschtem Pflanzenwuchs in landwirtschaftlichen Nutzpflanzungen oder in Zierpflanzungen.

Darüber hinaus weisen die erfindungsgemäßen herbiziden Mittel hervorragende wachstumsregulatorische Eigenschaften bei Kulturpflanzen auf. Sie greifen regulierend in den pflanzeigenen Stoffwechsel ein und können damit zur gezielten Beeinflussung von Pflanzeninhaltsstoffen und zur Ernteerleichterung wie z.B. durch Auslösen von Desikkation und Wuchsstauchung eingesetzt werden. Desweiteren eignen sie sich auch zur generellen Stauerung und Hemmung von unerwünschtem vegetativen Wachstum, ohne dabei die Pflanzen abzutöten. Eine Hemmung des vegetativen Wachstums spielt bei vielen mono- und dikotylen Kulturen eine große Rolle, da das Lagern hierdurch verringert oder völlig verhindert werden kann.

Aufgrund ihrer herbiziden und pflanzenwachstumsregulatorischen Eigenschaften können die erfindungsgemäßen herbiziden Mittel auch zur Bekämpfung von Schädlingen in Kulturen von bekannten oder noch zu entwickelnden gentechnisch veränderten Pflanzen eingesetzt werden. Die transgenen Pflanzen zeichnen sich in der Regel durch besondere vorteilhafte Eigenschaften aus, beispielsweise durch Resistenzen gegenüber bestimmten Pestiziden, vor allem bestimmten Herbiziden, Resistenzen gegenüber Pflanzenkrankheiten oder Erregern von Pflanzenkrankheiten wie bestimmten Insekten oder Mikroorganismen wie Pilzen, Bakterien oder Viren. Andere besondere Eigenschaften betreffen z. B. das

Erntegut hinsichtlich Menge, Qualität, Lagerfähigkeit, Zusammensetzung und spezieller Inhaltsstoffe. So sind transgene Pflanzen mit erhöhtem Stärkegehalt oder veränderter Qualität der Stärke oder solche mit anderer Fettsäurezusammensetzung des Ernteguts bekannt.

Bevorzugt ist die Anwendung der erfindungsgemäßen Mittel in wirtschaftlich bedeutenden transgenen Kulturen von Nutz- und Zierpflanzen, z. B. von Gramineen-Kulturen wie Weizen, Gerste, Roggen, Hafer, Hirse, Reis und Mais oder auch Kulturen von Zuckerrübe, Baumwolle, Soja, Raps, Kartoffel, Tomate, Erbse und anderen Gemüsesorten. Vorzugsweise können die erfindungsgemäßen Mittel als Herbizide in Nutzpflanzenkulturen eingesetzt werden, welche gegenüber den phytotoxischen Wirkungen der Herbizide resistent sind bzw. gentechnisch resistent gemacht worden sind.

Bei der Anwendung der erfindungsgemäßen herbiziden Mittel in transgenen Kulturen treten neben den in anderen Kulturen zu beobachtenden Wirkungen gegenüber Schädlingen oftmals Wirkungen auf, die für die Applikation in der jeweiligen transgenen Kultur spezifisch sind, beispielsweise ein verändertes oder speziell erweitertes Unkrautspektrum, das bekämpft werden kann, veränderte Aufwandmengen, die für die Applikation eingesetzt werden können, vorzugsweise gute Kombinierbarkeit mit den Herbiziden, gegenüber denen die transgene Kultur resistent ist, sowie Beeinflussung von Wuchs und Ertrag der transgenen Kulturpflanzen.

Gegenstand der Erfindung ist somit auch die Verwendung der erfindungsgemäßen Mittel als Herbizide zur Bekämpfung von Schädlingen, vorzugsweise in Pflanzenkulturen, wobei die Pflanzenkulturen auch transgene Pflanzenkulturen sein können.

Die erfindungsgemäßen herbiziden Mittel können auch nicht-selektiv zur Bekämpfung unerwünschten Pflanzenwuchses eingesetzt werden, z.B. in

WO 02/07515

PCT/EP01/08125

25

Plantagenkulturen, an Wegrändern, Plätzen, Industrieanlagen oder Eisenbahnanlagen.

Aufgrund der relativ geringen Aufwandmenge der erfindungsgemäßen herbiziden Mittel ist deren Verträglichkeit in aller Regel schon sehr gut. Insbesondere wird durch die erfindungsgemäßen Kombinationen eine Senkung der absoluten Aufwandmenge erreicht, verglichen mit der Einzelanwendung eines herbiziden Wirkstoffs.

Gegenstand der Erfindung ist deshalb auch ein Verfahren zur Bekämpfung von Schädipflanzen, vorzugsweise zur selektiven Bekämpfung von Schädipflanzen in Nutzpflanzenkulturen, dadurch gekennzeichnet, daß man eine herbizid wirksame Menge der genannten Herbizide a) in Kombination mit mindestens einem der Tenside b) und mindestens einem Humectant c) appliziert, z.B. im Vorauflauf, Nachauflauf oder im Vor- und Nachauflauf, vorzugsweise im Vorauflauf, zusammen oder hintereinander, auf die Pflanzen, Pflanzenteile, Pflanzensamen oder die Fläche auf der die Pflanzen wachsen, z.B. die Anbaufläche.

In bevorzugter Verfahrensvariante werden die Herbizide a) in Aufwandmengen von 0,1 bis 400 g Aktivsubstanz/ha, bevorzugt von 0,5 bis 200 g Aktivsubstanz/ha, ausgebracht. Weiterhin bevorzugt ist die Ausbringung der Wirkstoffe in Form einer Fertigformulierung oder in Form von Tankmischungen, wobei die Einzelkomponenten, z.B. in Form von Formulierungen, gemeinsam im Tank mit Wasser gemischt werden und die erhaltene Spritzbrühe ausgebracht wird.

Da die Kulturpflanzenverträglichkeit der erfindungsgemäßen Kombinationen bei gleichzeitig sehr hoher Kontrolle der Schädipflanzen ausgesprochen gut ist, können diese als selektiv angesehen werden. In bevorzugter Verfahrensabwandlung werden herbizide Mittel mit den erfindungsgemäßen Wirkstoffkombinationen daher zur selektiven Bekämpfung unerwünschter Pflanzen eingesetzt.

WO 02/07515

PCT/EP01/08125

26

Um die Verträglichkeit und/oder Selektivität der erfindungsgemäßen herbiziden Mittel gewünschtenfalls noch zu steigern kann es von Vorteil sein, diese gemeinsam in Mischung oder zeitlich – getrennt nacheinander zusammen mit Safenern oder Antidots anzuwenden.

Als Safener oder Antidots für die erfindungsgemäßen herbiziden Mittel in Frage kommende Verbindungen sind z. B. aus EP-A-333 131 (ZA-89/1960), EP-A-269 806 (US-A-4,891,057), EP-A-346 620 (AU-A-89/34951) und den internationalen Patentanmeldungen PCT/EP 90/01966 (WO-91108202) und PCT/EP 90102020 (WO-911078474) und dort zitierter Literatur bekannt oder können nach den dort beschriebenen Verfahren hergestellt werden. Weitere geeignete Safener kennt man aus EP-A-94 349 (US-A-4,902,304), EP-A-191 736 (US-A-4,881,966) und EP-A-0 492 366 und der dort zitierten Literatur.

In einer bevorzugten Ausführungsform enthalten die herbiziden Mittel der vorliegenden Erfindung daher einen zusätzlichen Gehalt an einer oder mehrerer Verbindungen, die als Safener oder Antidots wirken.

Besonders bevorzugte Antidots oder Safener oder Gruppen von Verbindungen die sich als Safener oder Antidots für die oben beschriebenen herbiziden Mittel der Erfindung eignen sind unter anderem:

- a) Verbindungen vom Typ der Dichlorphenylpyrazolin-3-carbonsäure, vorzugsweise Verbindungen wie 1-(2,4-Dichlorphenyl)-5-(ethoxycarbonyl)-5-methyl-2-pyrazolin-3-carbonsäureethylester (Verbindung S1-1, Mefenpyr-diethyl) und verwandte Verbindungen, wie sie in der internationalen Anmeldung WO 91/07874 (PCT/EP 90102020) beschrieben sind;
- b) Derivate der Dichlorphenylpyrazolcarbonsäure, vorzugsweise Verbindungen wie 1-(2,4-Dichlorphenyl)-5-methyl-pyrazol-3-carbonsäureethylester (Verbindung S1-2), 1-(2,4-Dichlorphenyl)-5-isopropyl-pyrazol-3-

WO 02/07515

PCT/EP01/08125

27

- carbonsäureethylester (Verbindung S1-3),
1-(2,4-Dichlorphenyl)-5-(1,1-dimethyl-ethyl)pyrazol-3-carbonsäureethylester
(Verbindung S1-4), 1-(2,4-Dichlorphenyl)-5-phenyl-
pyrazol-3-carbonsäureethylester (Verbindung S1-5) und verwandte
Verbindungen, wie sie in EP-A-0 333 131 und EP-A-0 269 806 beschrieben
sind;
- c) Verbindungen vom Typ der Triazolcarbonsäuren, vorzugsweise
Verbindungen wie 1-(2,4-Dichlorphenyl)-5-trichlormethyl-(1 H)-1,2,4-triazol-3-
carbonsäureethylester (Verbindung S1-6, Fenchlorazol) und verwandte
Verbindungen (siehe EP-A-0 174 562 und EP-A-0 346 620);
- d) Verbindungen vom Typ der Dichlorbenzyl-2-isoxazolin-3-carbonsäure,
Verbindungen vom Typ der 5-Benzyl- oder 5-Phenyl-2-isoxazolin-3-
carbonsäure, vorzugsweise Verbindungen wie
5-(2,4-Dichlorbenzyl)-2-isoxazolin-3-carbonsäureethylester (Verbindung S1
-7) oder 5-Phenyl-2-isoxazolin-3-carbonsäureethylester (Verbindung S1-8)
und verwandte Verbindungen wie sie in der internationalen Patentanmeldung
WO 91/08202 (PCT/EP 90/01966) beschrieben sind;
- e) Verbindungen vom Typ der 8-Chinolinoxinessigsäure, vorzugsweise
Verbindungen wie (5-Chlor-8-chinolinoxyl)-essigsäure-(1-methyl-hex-1
-yl)-ester (S2-1, Cloquintocet-mexyl),
(5-Chlor-8-chinolinoxyl)-essigsäure-(1,3-dimethyl-but-1-yl)- ester (S2-2),
(5-Chlor-8-chinolinoxyl)-essigsäure-4-allyl-oxy-butylester (S2-3),
(5-Chlor-8-chinolinoxyl)-essigsäure-1-allyl-oxy-prop-2-ylester (S2-4),
(5-Chlor-8-chinolinoxyl)-essigsäureethylester (S2-5),
(5-Chlor-8-chinolinoxyl)-essigsäuremethylester (S2-6),
(5-Chlor-8-chinolinoxyl)-essigsäureallylester (S2-7),
(5-Chlor-8-chinolinoxyl)-essigsäure-2-(2-propyliden-iminoxyl)-1-ethylester
(S2-8), (5-Chlor-8-chinolinoxyl)-essigsäure-2-oxo-prop-1-ylester (S2-9) und

WO 02/07515

PCT/EP01/08125

28

verwandte Verbindungen wie sie in EP-A-0 086 750, EP-A-0 094 349 und EP-A-0 191 736 oder EP-A-0 492 366 beschrieben sind;

- f) Verbindungen vom Typ der (5-Chlor-8-chinolinoxyl)-malonsäure, vorzugsweise Verbindungen wie (5-Chlor-8-chinolinoxyl)-malonsäurediethylester, (5-Chlor-8-chinolinoxyl)-malonsäurediallylester, (5-Chlor-8-chinolinoxyl)-malonsäuremethylethylester und verwandte Verbindungen wie sie in der deutschen Patentanmeldung EP-A-0 582 198 beschrieben und vorgeschlagen worden sind;
- g) Wirkstoffe vom Typ der Phenoxyessig- bzw. -propionsäurederivate bzw. der aromatischen Carbonsäuren, wie z. B. 2,4-Dichlorphenoxyessigsäure(ester) (2,4-D), 4-Chlor-2-methyl-phenoxy-propionsäure (Mecoprop), MCPA oder 3,6-Dichlor-2-methoxy-benzoesäure(ester) (Dicamba).
- h) Verbindungen vom Typ der 5,5-Diphenyl-2-isoxazolin-3-carbonsäure, vorzugsweise 5,5-Diphenyl-2-isoxazolin-3-carbonsäureethylester (S3-1, Isoxadifen-ethyl).
- i) Verbindungen, die als Safener z.B. für Reis bekannt sind wie Fenclorim (= 4,6-Dichlor-2-phenylpyrimidin, Pesticide Manual, 11. Auflage, 1997, S. 511-512), Dimepiperate (= Piperidin-1-thiocarbonsäure-S-1-methyl-1-phenylethylester, Pesticide Manual, 11. Auflage, 1997, S. 404-405), Daimuron (= 1-(1-Methyl-1-phenylethyl)-3-p-tolyl-harnstoff, Pesticide Manual, 11. Auflage, 1997, S. 330), Cumyluron (= 3-(2-Chlorphenylmethyl)-1-(1-methyl-1-phenyl-ethyl)-harnstoff, JP-A-60/087254), Methoxyphenon (= 3,3'-Dimethyl-4-methoxy-benzophenon, CSB (= 1-Brom-4-(chlormethylsulfonyl)-benzol, CAS-Reg. Nr. 54091-08-4).

WO 02/07515

PCT/EP01/08125

29

Die genannten Verbindungen sind außerdem zumindest teilweise in der EP-A-0 640 587 beschrieben, auf die hiermit zu Offenbarungszwecken Bezug genommen wird.

- j) Eine weitere wichtige Gruppe von als Safenern und Antidoten geeignete Verbindungen ist aus der WO 95107897 bekannt.

Die Safener (Antidote) der vorstehenden Gruppen a) bis j) reduzieren oder unterbinden phytotoxische Effekte, die beim Einsatz der herbiziden Mittel gemäß der Erfindung in Nutzpflanzenkulturen auftreten können, ohne die Wirksamkeit der Herbizide gegen Schadpflanzen zu beeinträchtigen. Hierdurch kann das Einsatzgebiet der erfindungsgemäßen herbiziden Mittel erheblich erweitert werden und insbesondere ist durch die Verwendung von Safenern der Einsatz von herbiziden Mitteln möglich, die bislang nur beschränkt oder mit nicht ausreichendem Erfolg eingesetzt werden konnten, d. h. von Kombinationen, die ohne Safener in niedrigen Dosierungen mit wenig Breitenwirkung zu nicht ausreichender Kontrolle der Schadpflanzen führten.

Die Komponenten a), b) und c) der herbiziden Mittel gemäß der Erfindung und die erwähnten Safener können zusammen (als fertige Formulierung oder im Tankmisch-Verfahren) oder in beliebiger Reihenfolge nacheinander ausgebracht werden. Das Gewichtsverhältnis Safener:Herbizid (Verbindung(en) der Formel (I) und/oder ihre Salze) kann innerhalb weiter Grenzen variieren und liegt vorzugsweise im Bereich von 1 : 100 bis 100 : 1, insbesondere von 1 : 100 bis 50 : 1. Die jeweils optimalen Mengen an Herbizid(en) und Safener(n) sind üblicherweise vom Typ des herbiziden Mittels und/oder vom verwendeten Safener sowie von der Art des zu behandelnden Pflanzenbestandes abhängig.

Die Safener können je nach ihren Eigenschaften zur Vorbehandlung des Saatgutes der Kulturpflanze (Beizung der Samen) verwendet werden oder vor der Saat in die Saatsfurchen eingebracht oder zusammen mit der Herbizidmischung vor oder nach dem Auflaufen der Pflanzen angewendet werden.

WO 02/07515

PCT/EP01/08125

30

Vorauflaufbehandlung schließt sowohl die Behandlung der Anbaufläche vor der Aussaat als auch die Behandlung der angesäten, aber noch nicht bewachsenen Anbauflächen ein. Bevorzugt ist die gemeinsame Anwendung mit der Herbizidmischung. Hierzu können Tankmischungen oder Fertigformulierungen eingesetzt werden.

Die benötigten Aufwandmengen der Safener können je nach Indikation und verwendetem Herbizid innerhalb weiter Grenzen schwanken und liegen in der Regel im Bereich von 0,001 bis 1 kg, vorzugsweise 0,005 bis 0,2 kg Wirkstoff je Hektar.

Die Ausbringung der erfindungsgemäßen herbiziden Mittel kann in üblicher Weise erfolgen, zum Beispiel mit Wasser als Träger in Spritzbrühmengen von etwa 5 bis 4000 Liter/ha. Eine Anwendung der Mittel im sog. Low-Volume- und Ultra-Low-Volume-Verfahren (ULV) ist ebenso möglich wie ihre Applikation in Form von Granulaten und Mikrogranulaten.

Eine bevorzugte Verwendung betrifft den Einsatz von herbiziden Mitteln, die Gehalte an Komponenten a), b) und c) in einer synergistisch wirksamen Menge aufweisen. Zur Erfindung gehören auch Mischungen von einem oder mehreren Herbiziden a), mit einem oder mehreren Tensiden b) und einem oder mehreren Humectants c).

Daneben können in den herbiziden Mitteln der Erfindung zur Abrundung der Eigenschaften, meist in untergeordneten Mengen, zusätzlich eines, zwei oder mehrere von dem Herbizid a) verschiedene agrochemische Wirkstoffe (z.B. Herbizide, Insektizide, Fungizide, Safener) enthalten sein.

Damit ergeben sich zahlreiche Möglichkeiten mehrere Wirkstoffe miteinander zu kombinieren und gemeinsam zur Bekämpfung von Schadpflanzen in Pflanzenkulturen einzusetzen, ohne vom Gedanken der Erfindung abzuweichen.

WO 02/07515

PCT/EP01/08125

31

So können in einer bevorzugten Ausführungsform z.B. verschiedene Wirkstoffe der Formel (I) miteinander kombiniert werden, z.B.

Mesosulfuron-methyl + Iodosulfuron-methyl,
Mesosulfuron-methyl + Iodosulfuron-methyl-Natrium,
Mesosulfuron-methyl + Foramsulfuron,
Mesosulfuron-methyl + Foramsulfuron-Natrium,
Mesosulfuron-methyl-Natrium + Iodosulfuron-methyl,
Mesosulfuron-methyl-Natrium + Iodosulfuron-methyl-Natrium,
Mesosulfuron-methyl-Natrium + Foramsulfuron,
Mesosulfuron-methyl-Natrium + Foramsulfuron-Natrium,
Foramsulfuron + Iodosulfuron-methyl,
Foramsulfuron + Iodosulfuron-methyl-Natrium,
Foramsulfuron-Natrium + Iodosulfuron-methyl,
Foramsulfuron-Natrium + Iodosulfuron-methyl-Natrium.

Die vorbeschriebenen Wirkstoffmischungen werden vorzugsweise mit einem Silkontensid, wie Silwet® (Witco/Osi Corp.) als Komponente b) und einem Milchsäurederivat wie Natrium-Lactat als Komponente c) kombiniert. Darüber hinaus können vorzugsweise einer oder mehrere Safener enthalten sein, insbesondere die Safener Mefenpyr-diethyl (S1-1), Cloquintocet-mexyl (S2-1) und Isxadifen-ethyl (S3-1).

Zusammenfassend kann gesagt werden, daß die erfindungsgemäßen herbiziden Mittel ausgezeichnete herbizide Wirkung aufweisen, und in einer bevorzugten Ausführungsform überadditive (= synergistische) Effekte auftreten. Dabei ist die Wirkung in den Kombinationen stärker als die der eingesetzten Einzelkomponenten bei alleiniger Anwendung.

Diese Effekte erlauben unter anderem eine Reduzierung der Aufwandmenge, die Bekämpfung eines breiteren Spektrums von Unkräutern und Ungräsern, die Schließung von Wirkungslücken, eine schnellere und sicherere Wirkung, eine

WO 02/07515

PCT/EP01/08125

32

längere Dauerwirkung, eine komplette Kontrolle der Schädipflanzen mit nur einer oder wenigen Applikationen, und eine Ausweitung des Anwendungszeitraumes. Die genannten Eigenschaften sind in der praktischen Unkrautbekämpfung gefordert, um landwirtschaftliche Kulturen von unerwünschten Konkurrenzpflanzen freizuhalten und damit die Erträge qualitativ und quantitativ zu sichern und/oder zu erhöhen. Der technische Standard wird durch die erfindungsgemäßen Kombinationen bezüglich der beschriebenen Eigenschaften deutlich übertroffen. So zeigt sich eine wesentlich verbesserte Wirkungssicherheit unter verschiedenen Umweltbedingungen.

Die nachfolgenden Ausführungsbeispiele erläutern die Erfindung und haben keinerlei limitierenden Charakter.

Beispiele

Beispiel 1

Zubereitung der Spritzbrühe

Es wurde eine Wasseraufwandmenge von 300l/ha vorgelegt. Anschließend wurden die Einzelkomponenten Herbizid, Tensid und Humectant gemäß den in Tabelle 1 angegebenen Aufwandmengen unter Rühren zugegeben, so daß eine homogene Spritzbrühe entstand. Als Herbizid wurde Mesosulfuron-methyl als 20-prozentiges wasserdispergierbares Pulver eingesetzt. Als Tensid wurde Silwet® L77 (Wacker) und als Humectant Na-Lactat als 50-prozentige wässrige Lösung (Merck KGaA, Darmstadt) verwendet.

WO 02/07515

PCT/EP01/08125

33

Beispiel 2

Wirksamkeit gegen Schadgräser

Samen der Schadpflanzen AVEFA und LOLMU wurden in einer Klimakammer in einem sandigen Lehmboden in 13er Rundtöpfen ausgesät und angegossen. Während der gesamten Versuchsdauer wurde das Substrat nur minimal bewässert. Es wurde eine Tagestemperatur von 18°C und eine Nachttemperatur von 16°C eingehalten, wobei durch eine Zusatzbeleuchtung mit Natriumdampfleuchten (ca. 7000 lx) eine einheitliche Tageslänge von 16 Stunden erreicht wurde. Die relative Luftfeuchtigkeit betrug 50%. Vier Wochen nach der Aussaat wurden die Pflanzen auf einer Laborspritzbahn mit der gemäß Beispiel 1 hergestellten Spritzbrühe behandelt. Die Wasseraufwandmenge für die Spritzapplikation der Präparate betrug 300 l/ha. Nach der Behandlung wurden die Pflanzen wieder in der Klimakammer aufgestellt. Die optische Bonitur erfolgte 14 Tage nach der Applikation, nach einer Prozentskala von 0%=keine Schädigung bis 100%=alle Pflanzen abgestorben. Die Resultate sind in Tabelle 1 aufgeführt.

Tabelle 1

Komponenten	Schädigung in %		
	g a.i./ha	AVEFA	LOLMU
Mesosulfuron	60	22	18
Mesosulfuron + Silwet® L77	60 50	32	36
Mesosulfuron + Silwet® L77 + Na-Lactat	60 50 150	68	60

Abkürzungen:

g a.i./ha = g Aktivsubstanz/Hektar
 AVEFA = Avena fatua
 LOLMU = Lolium multiflorum
 Mesosulfuron = Mesosulfuron-methyl

WO 02/07515

PCT/EP01/08125

34

Patentansprüche

1. Herbizides Mittel enthaltend
 - a) einen oder mehrere herbizide Wirkstoffe aus der Gruppe der gräserwirksamen Sulfonamide,
 - b) eines oder mehrere Silikontenside, und
 - c) eines oder mehrere Humectants.
2. Herbizides Mittel nach Anspruch 1, enthaltend als Komponente a) einen gräserwirksamen Sulfonylharnstoff.
3. Herbizides Mittel nach Anspruch 1 oder 2, zusätzlich enthaltend eine oder mehrere weitere Komponenten aus der Gruppe enthaltend agrochemische Wirkstoffe, im Pflanzenschutz übliche Zusatzstoffe und Formulierungshilfsmittel.
4. Verfahren zur Bekämpfung von Schadpflanzen, worin das herbizide Mittel, definiert gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 3, im Vorauflauf, Nachauflauf oder im Vor- und Nachauflauf auf die Pflanzen, Pflanzenteile, Pflanzensamen oder die Fläche auf der die Pflanzen wachsen, z.B. die Anbaufläche appliziert wird.
5. Verfahren nach Anspruch 4 zur selektiven Bekämpfung von Schadpflanzen in Pflanzenkulturen.
6. Verwendung des nach einem der Ansprüche 1 bis 3 definierten herbiziden Mittels zur Bekämpfung von Schadpflanzen.
7. Verfahren zur Herstellung eines herbiziden Mittels, definiert gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 3, wobei die Komponenten a), b) und c) gemischt werden.

WO 02/07515

PCT/EP01/08125

35

B. Verfahren gemäß Anspruch 7, worin die Komponenten a), b) und c) im Tankmischverfahren gemischt werden.

【 国際調査報告 】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT		Patent Application No. EP 01/08125
A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER IPC 7 A01N37/36 A01N47/36 //(A01N37/36, 55:10, 47:36), (A01N47/36, 55:10)		
According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC		
B. FIELDS SEARCHED Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) IPC 7 A01N		
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched		
Electronic data bases consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used) EPO-Internal, WPI Data, PAJ		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	WO 89 12394 A (MONSANTO CO) 28 December 1989 (1989-12-28) page 1, paragraph 2 page 2, paragraph 2 page 9, line 28 - line 31	1-8
X	WO 93 25074 A (DU PONT ; FREEMAN ROY QUINN III (US); SANDELL LIONEL SAMUEL (US); Z) 23 December 1993 (1993-12-23) page 4; examples 15-17	1-8
X	WO 99 24427 A (AMERICAN CYANAMID CO) 20 May 1999 (1999-05-20) page 34	1-8
<input type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of box C. <input checked="" type="checkbox"/> Patent family members are listed in annex.		
* Special categories of cited documents: "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance "E" earlier document not published on or after the international filing date "L" document which may form a basis for priority claims or which is cited to establish the publication date of another document or other special reason (as specified) "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means "P" document published prior to the international filing date but after the priority date claimed "T" late document published after the international filing date or priority date but to be considered with the applicant's full claim to understand the principle of the invention "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be regarded to involve an inventive step when the document is taken alone "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is considered with one or more other relevant documents, such combination being obvious to a person skilled in the art "B" document member of the same patent family		
Date of the search completion of the international search 17 September 2001		Date of mailing of the international search report 25/09/2001
Name and mailing address of the ISA European Patent Office, P.B. 5816 Futurscan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel: (+31-70) 361-2240, fax: 31 651 499 41, Fax: (+31-70) 361-2010		Authorized officer Bertrand, F

Form PCT/ISA/210 (patent sheet) July 1998

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No.
EP 01/08125

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
WO 8912394 A	28-12-1989	AU 609628 B	02-05-1991
		AU 3838989 A	12-01-1990
		BR 8906978 A	18-12-1990
		CN 1052409 A	26-06-1991
		DK 37690 A	09-04-1990
		EP 0407473 A	16-01-1991
		HU 55189 A	28-05-1991
		JP 2504644 T	27-12-1990
		KR 9202217 E	20-03-1992
		NO 900703 A	10-04-1990
		WO 9325074 A	23-12-1993
BR 9306686 A	08-12-1998		
CA 2137773 A	23-12-1993		
CN 1032814 A	02-03-1994		
EP 0645961 A	05-04-1995		
HU 70290 A	28-09-1995		
JP 7507803 Y	31-08-1995		
WO 9924427 A	20-05-1999	US 5851952 A	22-12-1998
		US 5869426 A	09-02-1999
		AU 1303099 A	31-05-1999
		BR 9813965 A	26-09-2000
		EP 1028959 A	23-08-2000
		US 6080861 A	27-06-2000

Form PCT/ISAQ 11 (Patent Family Annex) (July 1997)

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Abkürzungen
 ... EP 01/08125

Im Recherchenergebnis angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
NO 8912394 A	28-12-1989	AU 609628 B	02-05-1991
		AU 3838989 A	12-01-1990
		BR 8906978 A	18-12-1990
		CN 1052409 A	26-06-1991
		DK 37690 A	09-04-1990
		EP 0407473 A	16-01-1991
		HU 55189 A	28-05-1991
		JP 2504644 T	27-12-1990
		KR 9202217 B	20-03-1992
		NO 900703 A	10-04-1990
		NO 9325074 A	23-12-1993
BR 9306686 A	08-12-1998		
CA 2137773 A	23-12-1993		
CN 1082814 A	02-03-1994		
EP 0645961 A	05-04-1995		
HU 70290 A	28-09-1995		
JP 7507803 T	31-08-1995		
NO 9924427 A	20-05-1999	US 5851952 A	22-12-1998
		US 5869426 A	09-02-1999
		AU 1303099 A	31-05-1999
		BR 9813965 A	26-09-2000
		EP 1028959 A	23-08-2000
		US 6080861 A	27-06-2000

Form 30 PCT/ISA/TI (Anhang Patentfamilie) (A1) 1992

フロントページの続き

(81)指定国 AP(GH,GM,KE,LS,MW,MZ,SD,SL,SZ,TZ,UG,ZW),EA(AM,AZ,BY,KG,KZ,MD,RU,TJ,TM),EP(AT,BE,CH,CY,DE,DK,ES,FI,FR,GB,GR,IE,IT,LU,MC,NL,PT,SE,TR),OA(BF,BJ,CF,CG,CI,CM,GA,GN,GW,ML,MR,NE,SN,TD,TG),AE,AG,AL,AM,AU,AZ,BA,BB,BG,BR,BY,BZ,CA,CN,CO,CR,CU,CZ,DM,DZ,EC,EE,GD,GE,HR,HU,ID,IL,IN,IS,JP,KG,KP,KR,KZ,LC,LK,LR,LT,LV,MA,MD,MG,MK,MN,MX,NO,NZ,PL,RO,RU,SG,SI,SK,TJ,TM,TT,UA,US,UZ,VN,YU,ZA

(72)発明者 ヘルマン・ビーリンガー

ドイツ連邦共和国 6 5 8 1 7 エプシュタイン・アイヒェンヴェーク 2 6

(72)発明者 ゲーアハルト・フリシュ

ドイツ連邦共和国 6 1 2 7 3 ヴェールハイム・ヴェスターヴァルトシュトラッセ 7

(72)発明者 エルヴィーン・ハッカー

ドイツ連邦共和国 6 5 2 3 9 ホーホハイム・マルガレーテンシュトラッセ 1 6

(72)発明者 ハンス・フィリップ・フーフ

ドイツ連邦共和国 6 5 8 1 7 エプシュタイン・エーベルレシュトラッセ 1 8

Fターム(参考) 4H011 AB01 BA01 BA05 BB14 BC06 BC18 BC19 DA16 DE15 DH07